LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XLIX - VOLUME XLIX - 1919
PARTE PRIMA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLIX

PARTE PRIMA

FASCICOLO I e II.

(Pubblicato il 22 marzo 1919).

Parravano N. e Jovanovich P. — Sulle amalgame di oro ricche di oro . . . . Pag. 1
Parravano N. e Jovanovich P. — Sulle amalgame di argento ricche di argento . . . . . » 6
Ciamician G. — Comparazioni e ravvicinamenti. Acqua ed ammoniaca . . . . . . » 10
Pellizzari G. — Sull'o-amido-fenilurea . . . . » 16
Cusmano G. — Sopra il chetocineolo . . . . » 26
Amadori M. — Ricerche sul gruppo della piromorfite. . . . . » 38

FASCICOPO III e IV.

(Pubblicato il 8 maggio 1919).

Parravano N. e Agostini P. — Sulla riduzione dei solfuri metallici a mezzo dell'alluminio . » 103
Guareschi I. — I leucoderivati solfitici del tria-

minotrifenimetano quali reattivi dell'alcalinità e della dissociazione dei sali . . . . Pag. 115
Guareschi I. — Nuovi acidi ββ-dialchilglutarici . » 124
Guareschi I. — Ricerche sull'acqua di cristallizzazione. Composti con 2 H^2O e con 3 H^2O . » 134
Cusmano G. — Composti alogenati del chetocineolo. . . . . » 141
Cusmano G. — Sintesi del cloruro di solforile in presenza di composti organici . . . . » 147
Carbonelli C. E. — Le variazioni della tensione di vapore con la temperatura . . . . » 151
Angeli A. e Pieroni A. — Sopra un nuovo modo di formazione del nero di pirrolo . . . » 154
Angeli A. — Sopra alcune trasformazioni della nitrocellulosa . . . . » 159
Ciusa R. — Su alcuni acidi chetonici βγ-non saturi aromatici . . . . » 164
Romeo G. — Modificazione all'apparecchio di V. Meyer per la determinazione della densità di vapore. . . . . » 172

FASCICOLO V e VI.

(Pubblicato il 10 luglio 1919).

Bargellini G. — Sopra alcuni casi di influenza di solubilità. — I. Combinazioni della tiosinammina esistenti in soluzione acquosa. . . . » 175
Bargellini G. — Sopra alcuni casi di infuenza di solubilità. — II. Combinazioni della caffeina esistenti in soluzione acquosa . . . . » 191
Saccardi P. — Pirrolo e melanuria . . . . » 201
Puxeddu E. — Sulla legge delle proporzioni multiple . . . . » 203

Bellucci I. — Influenza dei fuoruri sul dosaggio ossidimetrico dell'acido nitroso . . . Pag. 209

Bellucci I. e Lucchesi F. — Determinazioni acidimetriche nei liquidi di fabbrica del solfato di alluminio . . . . » 216

De Fazi R. — Sintesi degli acidi naftil-lattici e naftil-cinnamici. — I. Acido β-naftil-fenil-lattico e acido β-naftil-cinnamico. . . . . . » 242

Terni A. e Malaguti P. — Nuovo metodo di determinazione quantitativa del cromo . . » 251

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulle amalgame di oro ricche di oro.

Nota di N. PARRAVANO e P. JOVANOVICH.

Ricerche precedenti (1) eseguite hanno chiarito la natura dei solidi che si trovano nella amalgame di oro, mettendo in luce l'esistenza di due individui cristallini diversi, Au_2Hg_3, Au_3Hg, rispettivamente con 39,66 e con 74,73 % di Au.

Nella letteratura si trovano però, su amalgame più ricche d'oro, dati che accennano ad un comportamento che ne rendeva molto interessante lo studio.

Questi dati sono di due specie diverse, e riguardano rispettivamente il comportamento delle amalgame quando sono sottoposte all'azione del calore, a temperature fra 300° e 440°, e quando siano trattate con HNO_3.

De Souza (2) prima, e Merz e Weith (3) dopo, hanno scaldato le amalgame a temperature comprese negli intervalli sopra indicati ed hanno analizzato l'oro residuo quando esso non perdeva più sensibilmente di peso. De Souza, riscaldando in bagno di vapore di zolfo, ottenne un residuo con 10,02 % di Au (per Au_9 Hg si calcola 10,13), e in bagno di difenilamina un residuo corrispondente alla formula Au_8Hg (per la quale si calcola 88,75 % Au).

(1) Gazz. Chim., *48*, b, 123 (1918).
(2) Berichte, *8*, (1875), 1616; *9*, (1876), 1050.
(3) Berichte, *14*, (1881), 1440.

Merz e Weith, operando in corrente di gas, ottennero in bagno *a*) di vapore di zolfo, *b*) di vapore di mercurio, *c*) di difenilammina, oro contenente rispettivamente:

a) 0,33 Hg
b) 1,43 »
c) 4,5 »

D'altra parte Knaffl (1), scaldando a lungo a 80° amalgama contenente una parte di oro e 20 di mercurio, ha ottenuto cristalli di Au puro.

Per quel che riguarda il comportamento rispetto all'acido nitrico si trova riportato nella letteratura quanto segue.

Henry (2) filtrò attraverso pelle di camoscio un'amalgama contenente 1 parte di oro per 100 di mercurio e trattò il residuo con HNO_3 diluito, a leggero calore: ottenne così dei prismi splendenti, di composizione $HgAu_8$ (11,26 % Hg), non scomponibili neppure dall'acido nitrico bollente.

Questa osservazione di Henry, dell'esistenza cioè di amalgame resistenti all'azione dell'acido nitrico, si ritrova in seguito fatta da Kasanzeff (3) il quale ottenne amalgame con contenuto di mercurio variabile fra 8,4 %, e 18,4 %, da Cherter (4) che ebbe cristalli con circa 6 % di Hg, e da Wilm (5) il quale, bollendo con acido nitrico, ottenne cristalli di oro con 9.71, 11.45, 9.6, 7., 5.45 % di Hg.

Questi fatti, nel loro assieme, potrebbero interpretarsi ammettendo che fra 90 (circa) e 100 Au, il Hg si scioglie nell'oro formando soluzioni solide.

Infatti, il notevole rallentarsi della velocità di evaporazione del mercurio quando il contenuto di esso è sceso a circa il 10 % dimostra che, in corrispondenza di questa concentrazione, le proprietà del sistema Au-Hg cambiano bruscamente, e sulla natura del nuovo solido che si origina ci informano le esperienze sul comportamento delle amalgame rispetto all'acido nitrico.

Questo, come si è visto, non riesce a togliere all'oro tutto il mercurio: evidentemente gli atomi di oro esercitano un'azione protettiva su quelli di mercurio e li sottraggono all'azione solvente del-

(1) Gmelin-Kraut, Bd. V, Abt. 2, (1914), p. 240.
(2) Phil. Mag. [4], *9*, 458; J. B., (1855), 419.
(3) Berichte, *11*, Ref., 1255.
(4) Gmelin-Kraut, Bd. V, Abt. 2, p. 1285 (1914).
(5) Zeit. Anorg. Ch., *4*, 325 (1893).

l'acido. Il fenomeno è ben noto nelle leghe di oro e argento, e di oro e rame, costituite da serie continue di soluzioni solide, ed è stato studiato recentemente da Tammann ([1]), come caratteristico appunto delle soluzioni solide sia amorfe che cristalline.

Si è creduto perciò opportuno stabilire con esattezza la natura delle amalgamo da 90 a 100 Au, misurandone la resistenza elettrica.

Come è noto, le esperienze molto estese eseguite in proposito negli ultimi anni, specie da Kurnakoff e collaboratori ([2]), hanno mostrato che uno stretto parallelismo esiste tra il diagramma di fusione di una serie di leghe binarie ed il rispettivo diagramma delle resistenze elettriche, in maniera che, il più delle volte è possibile ricavare già dai valori di resistenza elettrica tutti i dati sul comportamento reciproco di due metalli che vengono indicati dal diagramma di fusione. Gli autori russi hanno in ispecial modo provato la giustezza dell'ipotesi emessa la prima volta da Le Chatelier ([3]), secondo cui la resistenza varia linearmente con la composizione se la lega formata risulta dei cristallini dei due metalli, e che essa si abbassa invece notevolmente nel caso in cui compaiono cristalli misti.

E' questo un fatto oggi indiscutibilmente accertato. La misura della resistenza elettrica doveva perciò nel caso nostro poter servire a decidere se le amalgame fra 90 e 100 di Au sono o no costituite da soluzioni solide.

La difficoltà era di preparare queste amalgame sotto forma di fili o bacchette che si prestassero alla misura della resistenza. Si è operato a questo modo.

Si sono presi dei fili di oro di circa $^1/_2$ mm. di spessore e 20 cm. di lunghezza, e su di essi si è fatto depositare mercurio per via elettrolitica onde distribuirlo in maniera più che possibile uniforme su tutta la superficie del filo. Il filo ricoperto di mercurio è stato ricotto 2-3 ore a 200°; quindi è stato di nuovo amalgamato, poi ancora ricotto e così successivamente fino a che l'amalgama aveva assunto la composizione voluta.

A questo modo si sono preparati 21 fili di amalgame diversamente concentrate di cui son riprodotte le caratteristiche nella tabella.

([1]) Zeit. Anorg. Ch., *90*, 296 (1914).
([2]) Zeit. Anorg. Ch., *54*. 149 (1907).
([3]) Revue génerale des Sciences, *6*, 531 (1895).

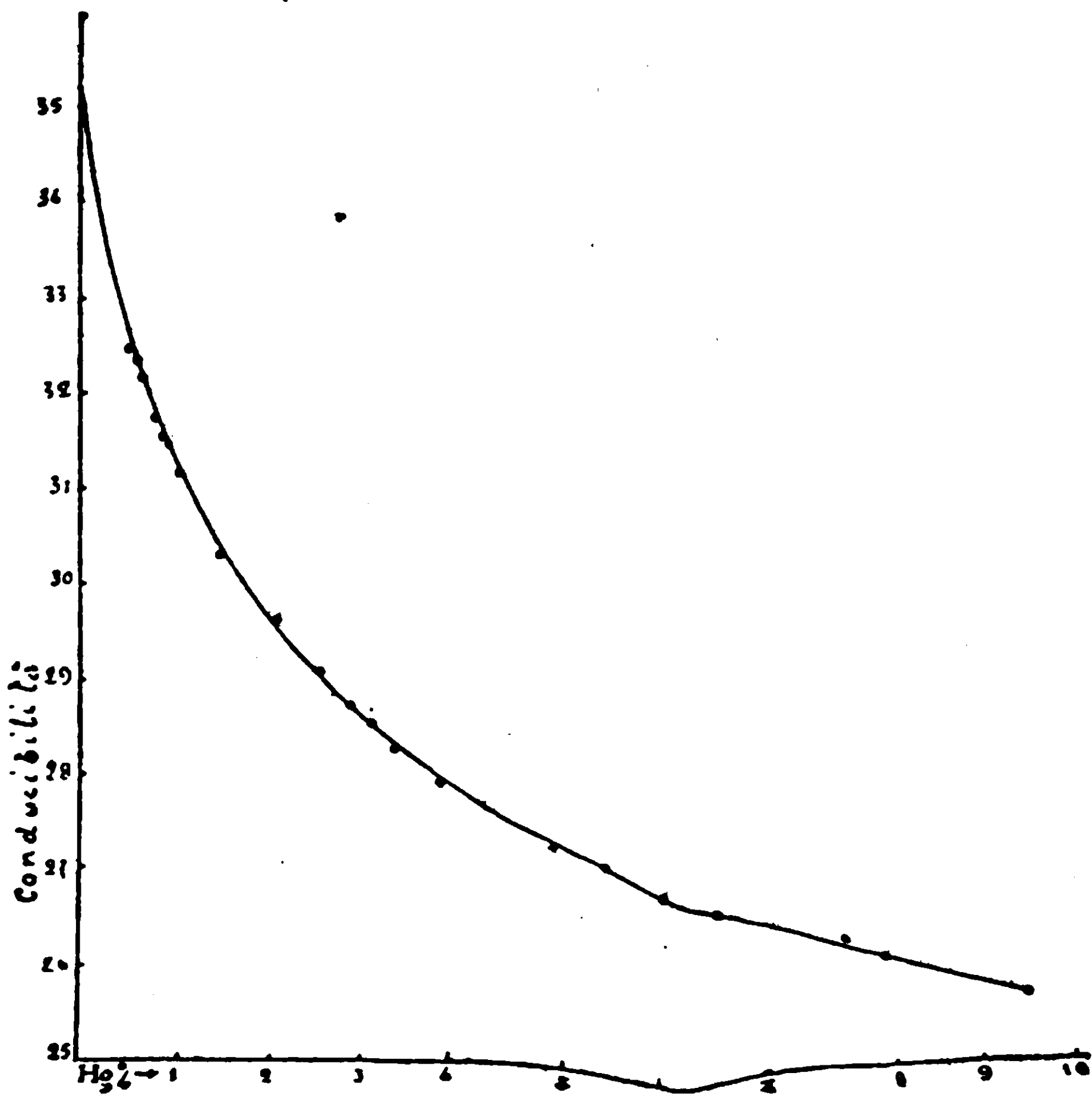
Numero progressivo	% di Hg.	Resistenza specifica. $10^{-6} \times \rho$ — ρ a 25°	Conducibilità specifica. $10^{4} \times \kappa$ — κ a 25°
Oro puro		2.8444	35.156
1	0.4859	3.0864	32.400
2	0.5808	3.0938	32.322
3	0.6112	3.1094	32.161
4	0.7235	3.1535	31.711
5	0.8153	3.1693	31.552
6	0.9123	3.1792	31.456
7	1.043	3.2147	31.107
8	1.398	3.3026	30.279
9	2.022	3.3748	29.631
10	2.510	3.4413	29.059
11	2.862	3.4828	28.712
12	3.039	3.5063	28.520
13	3.309	3.5510	28.262
14	3.800	3.5855	27.890
15	4.930	3.6717	27.236
16	5.496	3.6999	27.028
17	6.113	3.7243	26.851
18	6.589	3.7543	26.636
19	7.709	3.7975	26.333
20	8.149	3.8286	26.119
21	9.593	3.8912	25.699

La composizione è stata stabilita arroventando separatamente i tratti estremi di ciascun filo: le due composizioni concordavano sempre.

L'oro adoperato era a $^{999}/_{1000}$.

L'omogeneità di composizione dei fili in tutto il loro spessore è stata accertata con l'osservazione microscopica, e con l'analisi della zona centrale.

Il diametro dei fili è stato misurato con un calibro che permetteva di leggere esattamente mm. 0,01. Per ogni filo si è fatta una serie di letture a un cm. circa di distanza è una dall'altra e ogni diametro è stato letto in due direzioni perpendicolari fra loro: i valori riportati nella tabella sono ognuno la media di non meno di 40 osservazioni. La lunghezza è stata misurata col catetometro.

Le misure di resistenza sono state fatte con un ponte doppio di Thomson (costruzione Siemens), e i fili sono stati mantenuti a 25° in un bagno di olio di vasellina.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella e riportati nel diagramma.

Come si vede dalla figura, la conducibilità dell'oro si abbassa notevolmente per l'aggiunta di mercurio e l'andamento della curva è quello caratteristico delle soluzioni solide. Il mercurio perciò si scioglie nell'oro allo stato solido almeno fino ad una concentrazione del 10 %.

Oltre i composti Au_2Hg_3 e Au_3Hg, esistono quindi nelle amalgame d'oro anche soluzioni solide di mercurio in oro.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e di Chimica fisica del R. Istituto di Studi Superiori.

Sulle amalgame di argento ricche di argento.

Nota di N. PARRAVANO e P. JOVANOVICH.

Per le amalgame di argento, ricche di argento, si conoscono, circa il modo di comportarsi al calore, dati sperimentali che somigliano molto a quelli delle corrispondenti amalgame di Au.

Già Gay-Lussac aveva osservato che, persino alla temperatura di fusione, l'argento trattiene un po' di mercurio (1). In seguito de Souza (2) trovò che le amalgame di argento, mantenute fino a peso costante, *a*) nel vapore di zolfo, *b*) di mercurio, *c*) di difenilammina bollenti, lasciano residui corrispondenti rispettivamente alle formule *a*) $Ag_{13}Hg$, *b*) $Ag_{11}Hg$, *c*) Ag_4Hg con 12.48, 20.35, 31,65 % Hg.

Merz e Weith, scaldando alla stessa temperatura in corrente di gas, trovarono valori diversi, ma ottennero sempre argento contenente ancora mercurio, e cioè nelle proporzioni di *a*) 1,24, *b*) 2,37, *c*) 4,44.

D'altra parte Reinders (4), studiando gli equilibri tra amalgame di argento e soluzioni di nitrato di mercurio e di argento, giunse

(1) Ann. Chim. Phys., [8], *18,* (1846), 218.
(2) Berichte, *8,* 1616, (1875); *9,* 1050, (1876).
(3) Berichte, *14,* 1440, (1881).
(4) Zeit. Phyis. Ch., *54,* 600, (1906).

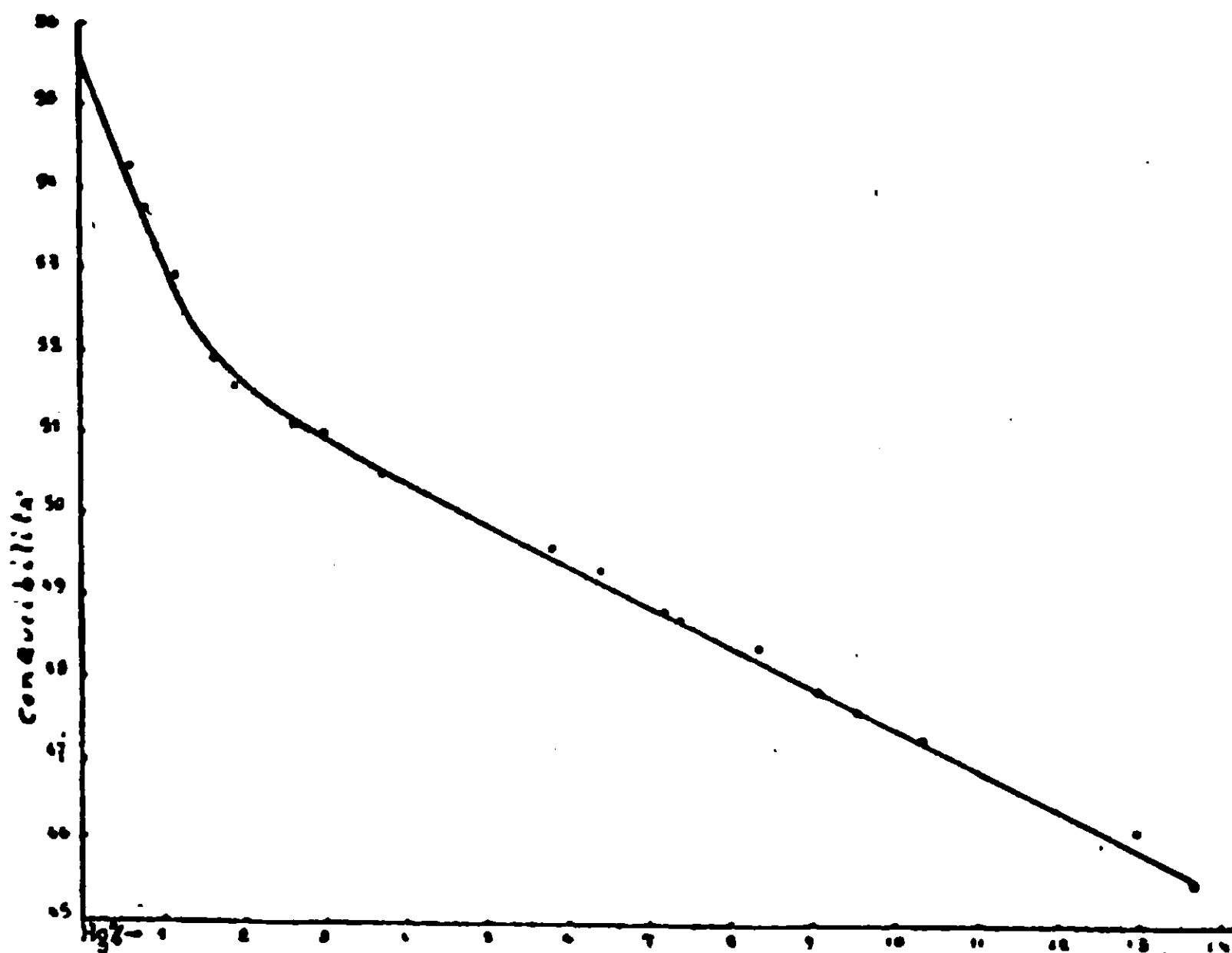
alla conclusione che Hg si scioglie in Ag allo stato solido fino alla proporzione di circa 2 at % (= 3,64 % in peso).

A chiarire la natura delle amalgame di argento ricche di argento, si è perciò creduto opportuno misurarne la resistenza elettrica allo stesso modo che si è in precedenza riferito per le amalgame d'oro ricche d'oro.

Si è operato in tutto nella stessa maniera già descritta per l'oro. La omogeneità dei fili di cui si è misurata la resistenza, è stata anche qui accertata con l'analisi della zona centrale. I risultati delle misure sono stati riassunti nella tabella e riportati sul diagramma.

Numero progressivo	°/₀ di Hg.	Resistenza specifica. $10^{-6} \times \rho$ ρ a 25°	Conducibilità specifica. $10^{4} \times \kappa$ κ a 25°
Argento puro		1.7985	55.601
1	0.677	1.8392	54.371
2	0.792	1.8602	53.758
3	1.160	1.8897	52.918
4	1.611	1.9259	51.924
5	1.894	1.9382	51.594
6	2.653	1.9569	51.102
7	3.011	1.9609	50.997
8	3.710	1.9804	50.496
8	5.849	2.0136	49.662
10	6.392	2.0276	49.318
11	7.157	2.0488	48.801
12	8.388	2.0661	48.399
13	9.095	2.0863	47.931
14	9.563	2.1011	47.593
15	10.36	2.1139	47.306
16	11.37	2.1405	46.719
17	13.00	2.1656	46.176
18	13.72	2,2013	45.424

Come si vede dalla figura, la conducibilità non varia secondo una curva continua. Questa presenta due tratti nettamente distinti: uno va da Ag fino a circa il 2 % di Hg ed ha l'andamento che è caratteristico per le soluzioni solide; l'altro va da circa il 2 fino al 14 % di Hg, che è la concentrazione di mercurio più elevata che si è po-

tuto raggiungere nei fili di cui si è misurata la resistenza. Questo secondo tratto è una retta. La conducibilità subisce perciò in questo intervallo di concentrazioni una variazione lineare quale è caratteristica delle leghe costituite da due individui cristallini. Questi sono il cristallo misto saturo con 2 % Hg, e, secondo Reinders (loc. cit.), il composto Ag_3Hg.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e di Chimica fisica del R. Istituto di Studi Superiori.

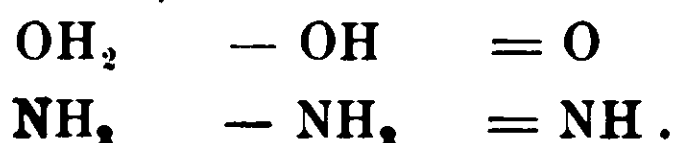
Comparazioni e ravvicinamenti. Acqua ed ammoniaca.

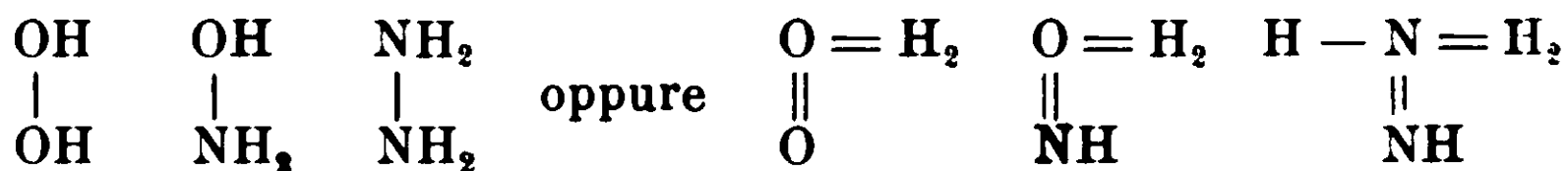
Nota di G. CIAMICIAN.

i.

A nessuno può sfuggire l'utilità delle comparazioni e dei ravvicinamenti nell'insegnamento della chimica: perchè essi servono o possono servire in certi casi a ritenere ed anche a meglio comprendere reazioni apparentemente di indole diversa o poco collegate. Credo però di non fare opera oziosa mettendo in rilievo in questa Nota alcune relazioni che passano fra i derivati dell'acido carbonico e quelli della serie cianica in base all'analogia dell'acqua con l'ammoniaca.

Come è noto l'acqua, l'ossidrile e l'ossigeno sono comparabili in tutta la chimica rispettivamente all'ammoniaca, al gruppo amminico ed all'immino:

$$\begin{array}{lll} OH_2 & -OH & =O \\ NH_3 & -NH_2 & =NH. \end{array}$$

E come ha insegnato il mio amico prof. Angeli [1], a queste relazioni fanno seguito quelle esistenti fra l'acqua ossigenata, l'idrossilammina e l'idrazina nelle loro due forme tautomere:

$$\begin{array}{ccc} OH & OH & NH_2 \\ | & | & | \\ OH & NH_2 & NH_2 \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{ccc} O=H_2 & O=H_2 & H-N=H_2 \\ \| & \| & \| \\ O & NH & NH \end{array}$$

Inoltre all'ossigeno molecolare corrisponde la diossiammoniaca o il nitrossile di Angeli, che non esiste se non in soluzione e si fissa sulle aldeidi, per cui si comprende che il diimmino sarà più instabile ancora

$$\begin{array}{ccc} O & O & NH \\ \| & \| & \| \\ O & NH & NH \\ \text{ossigeno} & \text{nitrossile} & \text{diimmino} \end{array}$$

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1910, II. pp. 29 e 94; 1915, I, pag. 1096.

e si può scindere, come egli ha rilevato, in tre modi diversi: cioè in N_2 ed H_2, N_2 e N_2H_4 ed in N_3H e NH_3.

Si potrebbe per ultimo comparare l'ozono all'acido nitroso nella forma imminica,

$$O = O = O \qquad O = NH = O,$$

per cui i nitriti dovrebbero poter esistere nelle due forme tautomere

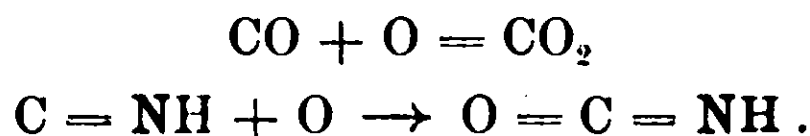
$$R - O - N = O \quad \text{ed} \quad O = N . R = O .$$

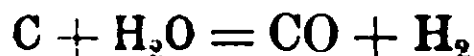
II.

In base a queste analogie risulta evidente la relazione fra l'ossido di carbonio e l'acido cianidrico [1], col carbonio bivalente,

$$C = O \qquad C = NH,$$

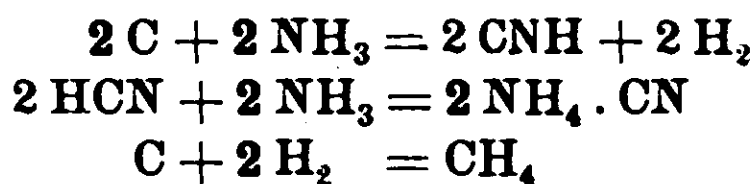
e però si comprende meglio perchè i cianurí si ossidano facilmente per dare i cianati, giacchè l'acido cianico corrisponde all'anidride carbonica:

$$CO + O = CO_2$$
$$C = NH + O \rightarrow O = C = NH .$$

[1] Si potrebbe ricercare se v'è una reazione comparabile alla produzione del gaz all'acqua,

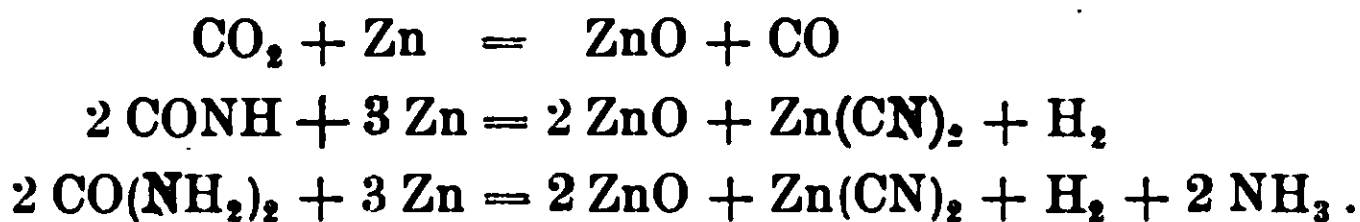
$$C + H_2O = CO + H_2$$

e in proposito si potrebbe citare la scomposizione dell'ammoniaca col carbone rovente (vedi Kuhlmann, Gmelin-Kraut, Handbuch der auorganischen Chemie. voi. I, parte 3., pag. 725)

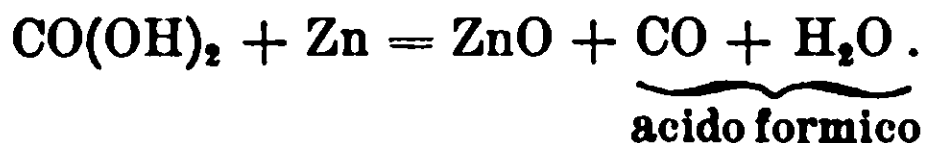
$$3\,C + 4\,NH_3 = 2\,NH_4 . CN + CH_4,$$

per cui si forma cianuro ammonico e metano Scindendo la reazione nel seguente modo:

$$2\,C + 2\,NH_3 = 2\,CNH + 2\,H_2$$
$$2\,HCN + 2\,NH_3 = 2\,NH_4 . CN$$
$$C + 2\,H_2 = CH_4$$

l'analogia, nella prima equazione, sarebbe raggiunta.

Inversamente poi l'acido cianico viene ridotto dallo zinco e così pure l'urea (1) (vedi più avanti), analogamente alla nota riduzione dell'anidride carbonica collo zinco:

$$CO_2 + Zn = ZnO + CO$$
$$2\,CONH + 3\,Zn = 2\,ZnO + Zn(CN)_2 + H_2$$
$$2\,CO(NH_2)_2 + 3\,Zn = 2\,ZnO + Zn(CN)_2 + H_2 + 2\,NH_3 .$$

In queste due reazioni invece dell'acido cianidrico si ottiene naturalmente cianuro di zinco ed idrogeno e con l'urea inoltre ammoniaca. Quest'ultima reazione sarebbe comparabile alla riduzione dell'acido carbonico collo zinco;

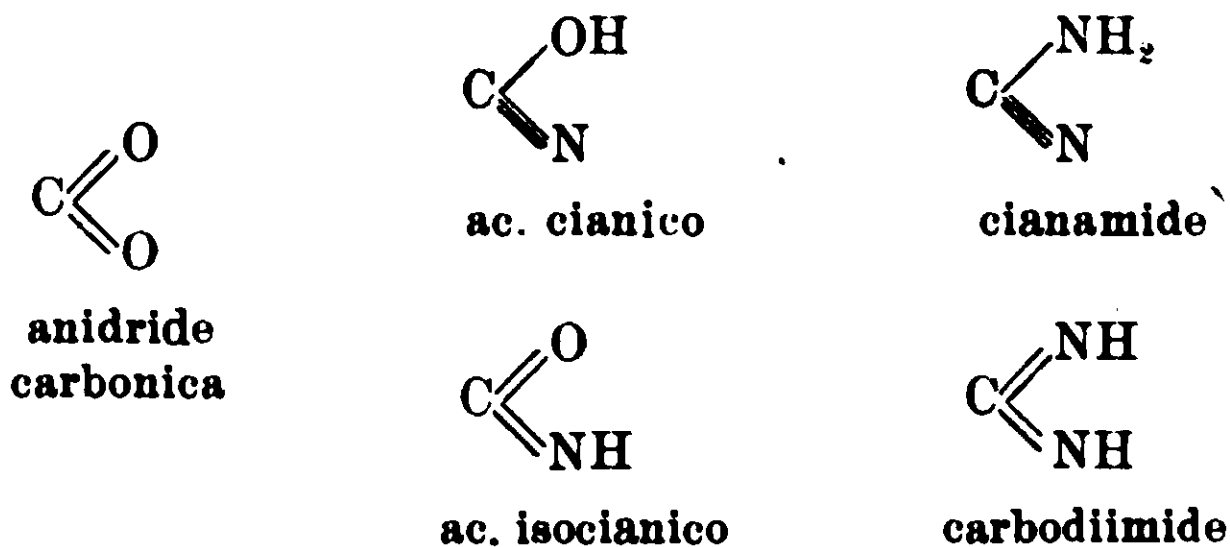
$$CO(OH)_2 + Zn = ZnO + \underbrace{CO + H_2O}_{\text{acido formico}} .$$

All'anidride carbonica ed all'acido cianico corrisponde quale ultimo termine la cianamide e va inoltre ricordato che la cianamide, come tale, corrisponde al vero acido cianico, mentre l'acido isocianico è l'analogo della carbodiimide, la forma tautomera della cianamide:

$O{=}C{=}O$ anidride carbonica

$HO{-}C{\equiv}N$ ac. cianico

$H_2N{-}C{\equiv}N$ cianamide

$O{=}C{=}NH$ ac. isocianico

$HN{=}C{=}NH$ carbodiimide

III.

Partendo da queste relazioni e ricordando l'analogia fra l'acqua e l'ammoniaca, diventa strettamente comparabile all'idratazione dell'anidride carbonica tutta una serie di reazioni: la formazione del

(1) Vedi Aufschläger, Monatshefte für Chomie, voi. 16, pag. 268.

carbammato ammonico, la reazione di Wöhler e la sintesi della guanidina dalla cianamide e l'ammoniaca ed inoltre la formazione dell'urea e dell'isourea, quest'ultima in forma di eteri composti, dalla cianamide rispettivamente con acqua e con gli alcooli:

anidride carbonica

$$C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{acido carbonico}$$

$$C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{acido carbammico}$$

acido cianico

$$C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow O\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{urea (reazione di Wöhler)}$$

cianamide

$$C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{urea}$$

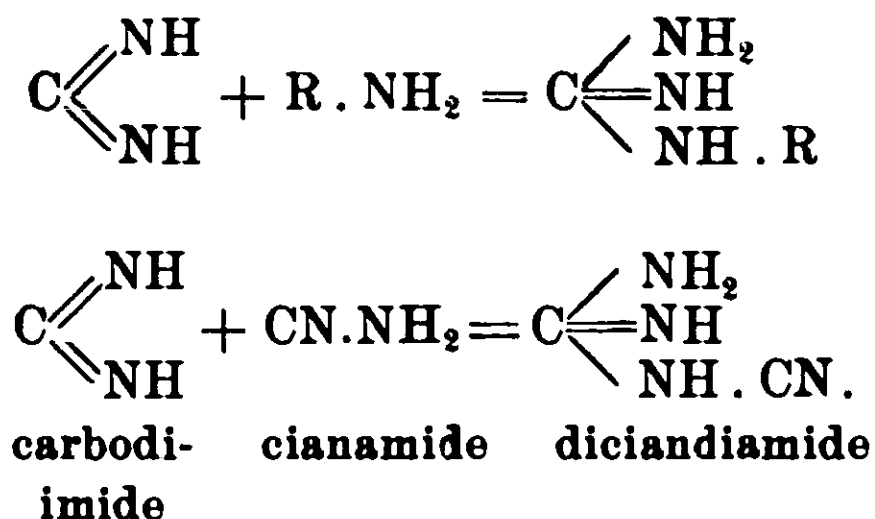
$$C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH\end{matrix} + ROH = C\begin{matrix}\diagup OR\\ = NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{etere dell'isourea}$$

$$C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH\end{matrix} + NH_3 = C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ = NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{guanidina}$$

La polimerizzazione della cianamide in diciandiamide corrisponde alla sintesi della guanidina e delle guanidine sostituite, rispettivamente con l'ammoniaca e le ammine (sintesi della creatina e dell'arginina)' immaginando che le due forme tautomere della cianamide reagiscano l'una sull'altra:

$$C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH\end{matrix} + R.NH_2 = C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ = NH\\ \diagdown NH.R\end{matrix}$$

$$C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH\end{matrix} + CN.NH_2 = C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ = NH\\ \diagdown NH.CN.\end{matrix}$$

carbodi-imide — cianamide — diciandiamide

A queste reazioni, paragonabili all'idratazione dell'anidride carbonica, sono da contrapporsi le inverse e così si comprende come l'urea dia per riscaldamento il biureto, che sarebbe il derivato corrispondente all'acido dicarbonico (oppure all'acido metadisilicico), e l'acido cianico, che a sua volta si trasforma in cianurico:

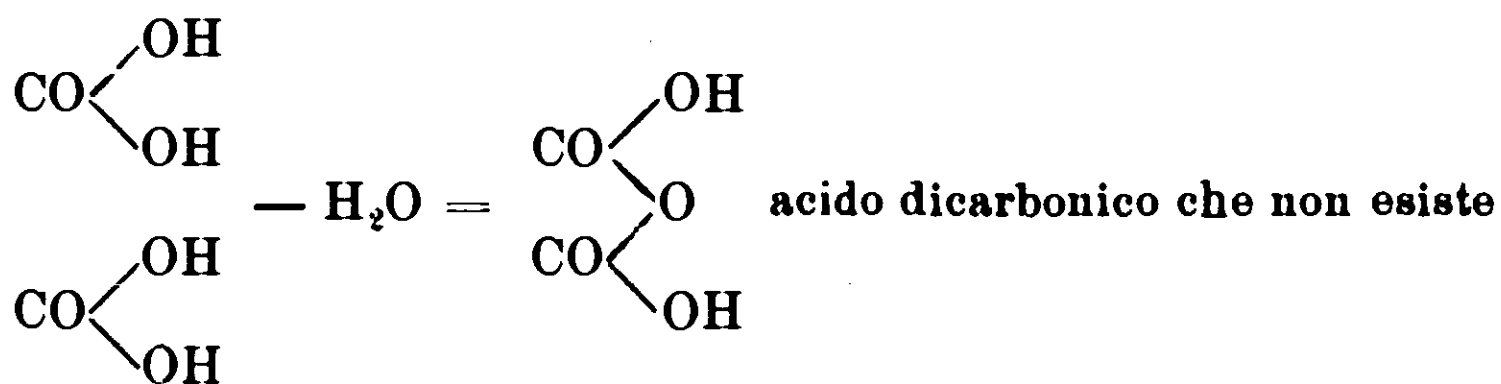
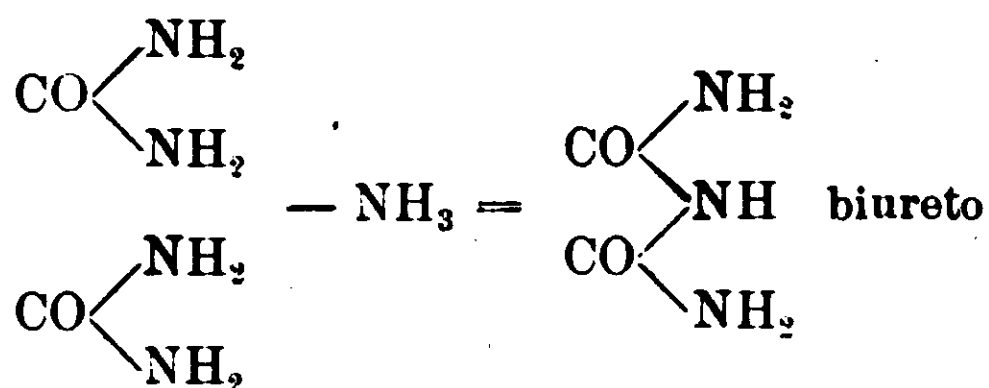
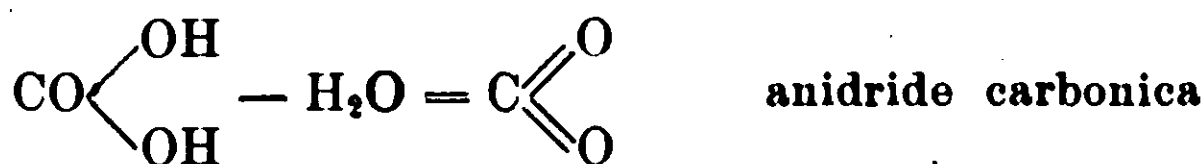
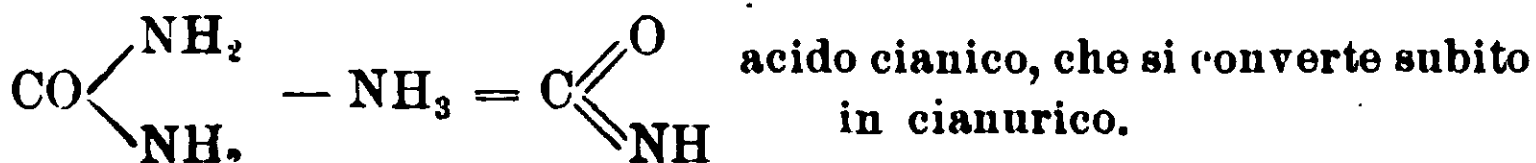
$$\begin{array}{l}\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}} \\ \mathrm{CO}\langle^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}}\end{array} - \mathrm{H_2O} = \begin{array}{l}\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{OH}} \\ \qquad \rangle\mathrm{O} \\ \mathrm{CO}\langle_{\mathrm{OH}}\end{array}$$ acido dicarbonico che non esiste

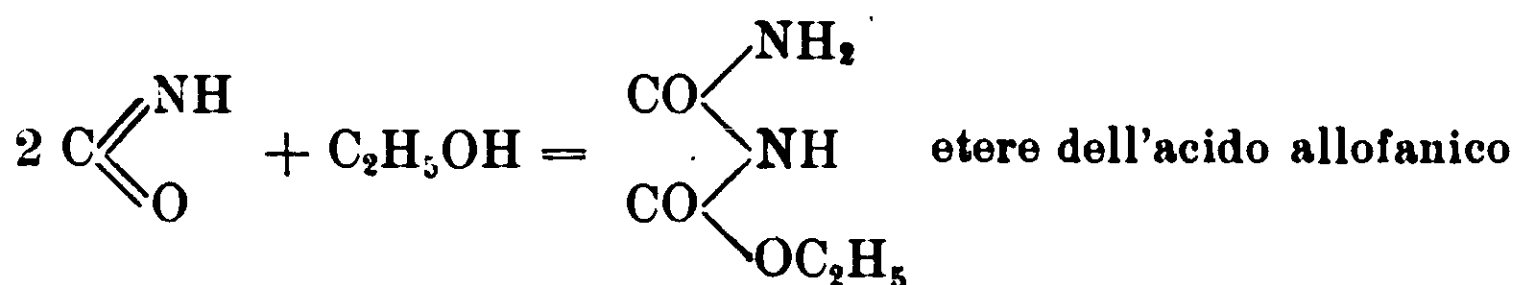
e

$$\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}} - \mathrm{H_2O} = \mathrm{C}\langle^{\mathrm{O}}_{\mathrm{O}}$$ anidride carbonica

$$\begin{array}{l}\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{NH_2}}_{\mathrm{NH_2}} \\ \mathrm{CO}\langle^{\mathrm{NH_2}}_{\mathrm{NH_2}}\end{array} - \mathrm{NH_3} = \begin{array}{l}\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{NH_2}} \\ \qquad \rangle\mathrm{NH} \\ \mathrm{CO}\langle_{\mathrm{NH_2}}\end{array}$$ biureto

e

$$\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{NH_2}}_{\mathrm{NH_2}} - \mathrm{NH_3} = \mathrm{C}\langle^{\mathrm{O}}_{\mathrm{NH}}$$ acido cianico, che si converte subito in cianurico.

Il biureto è l'amide dell'acido allofanico e si comprende però facilmente che il suo etere etilico si ottenga dall'acido cianico ed alcool etilico: si tratta di null'altro che della formazione di un etere acido partendo dall'anidride e dall'alcool:

$$2\,\mathrm{C}\langle^{\mathrm{NH}}_{\mathrm{O}} + \mathrm{C_2H_5OH} = \begin{array}{l}\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{NH_2}} \\ \qquad \rangle\mathrm{NH} \\ \mathrm{CO}\langle_{\mathrm{OC_2H_5}}\end{array}$$ etere dell'acido allofanico

Nella serie dell'ammoniaca i composti corrispondenti agli idrati dell'acido carbonico sono assai più stabili, tanto che se ne conoscono cinque esistenti allo stato libero: oltre all'urea, al biureto ed alla

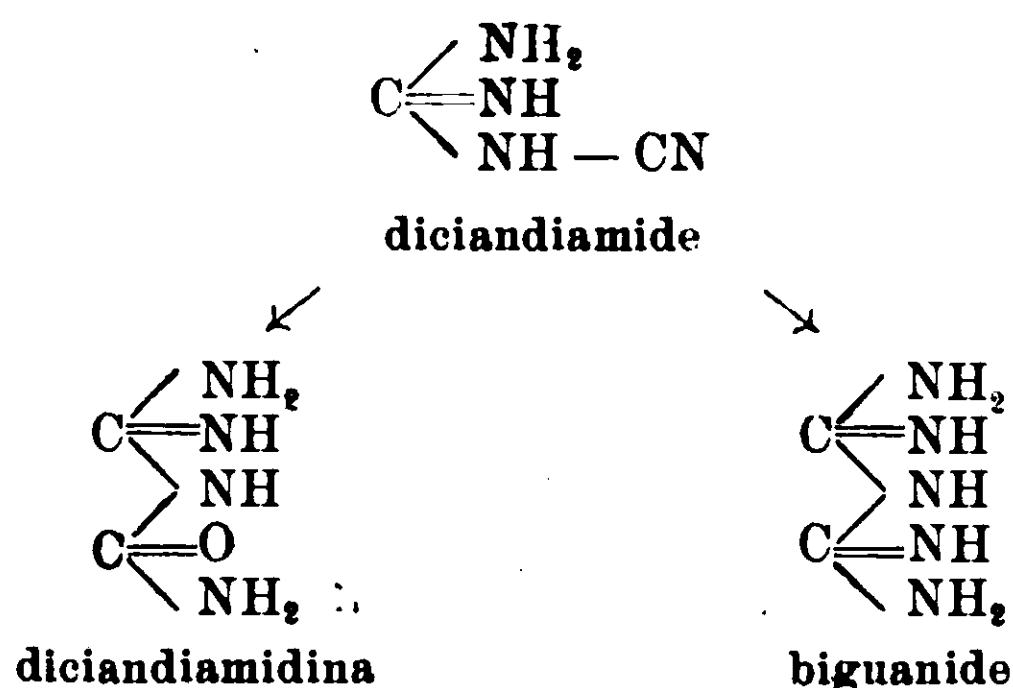
guanidina, la diciandiamidina ed il biguanide, che si ottengono dall'anzidetta diciandiamide per azione dell'acqua o dell'ammoniaca, reazioni che sono comparabili alla saponificazione dei nitrili :

$$C\begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH-CN \end{cases}$$

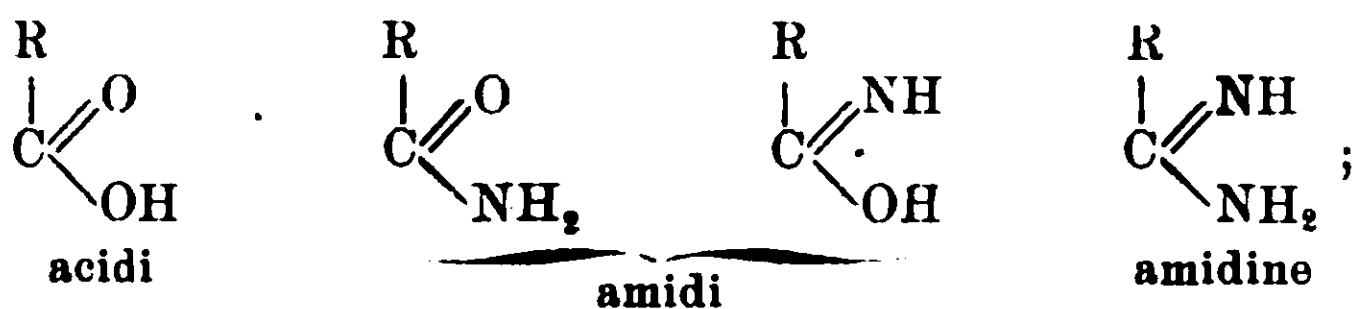
diciandiamide

↙ ↘

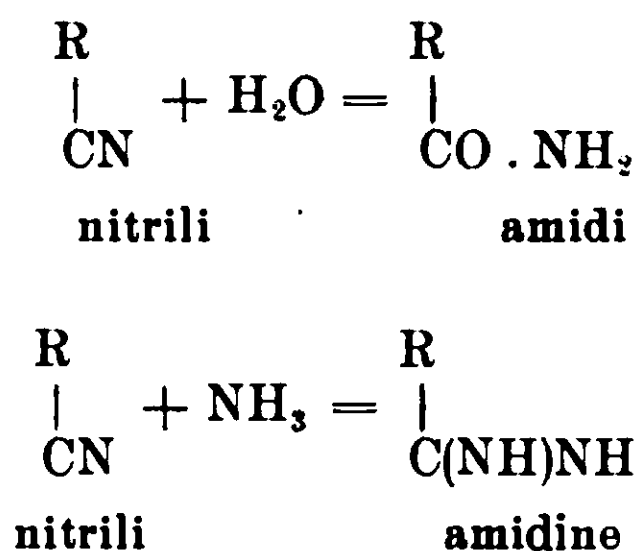
$$C\begin{cases} NH_2 \\ =NH \end{cases} \quad C\begin{cases} NH_2 \\ =NH \end{cases}$$
$$\rangle NH \qquad \rangle NH$$
$$C\begin{cases} =O \\ NH_2 \end{cases} \quad C\begin{cases} =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

diciandiamidina — biguanide

Il biguanide può ottenersi inoltre, come il biureto dall'urea, dalla guanidina per eliminazione di ammoniaca col riscaldamento.

Per ultimo si potrebbe ricordare che agli acidi carbossilici corrispondono nella serie dell'ammoniaca, le amidi, nelle loro forme tautomere e dei rispettivi eteri, e le amidine :

$$\underset{\text{acidi}}{R-C\begin{cases}=O\\OH\end{cases}} \qquad \underbrace{R-C\begin{cases}=O\\NH_2\end{cases} \quad R-C\begin{cases}=NH\\OH\end{cases}}_{\text{amidi}} \qquad \underset{\text{amidine}}{R-C\begin{cases}=NH\\NH_2\end{cases}} ;$$

e però si comprende come dai nitrili, che per idratazione dànno le amidi si possano coll'ammoniaca ottenere invece le amidine [1] :

$$\underset{\text{nitrili}}{R-CN} + H_2O = \underset{\text{amidi}}{R-CO.NH_2}$$

$$\underset{\text{nitrili}}{R-CN} + NH_3 = \underset{\text{amidine}}{R-C(NH)NH_2}$$

[1] Secondo una vecchia osservazione di Wichelhaus, Beriohte voi. 3. pag. 4.

e inversamente come le amidi dànno per disidratazione i nitrili, la capron-amidina, $(CH_3)^2 . CH . CH_2 . CH_2 . C (NH)NH_2$. perde, per azione dell'anidride acetica, ammoniaca per trasformarsi in nitrile capronieo [1].

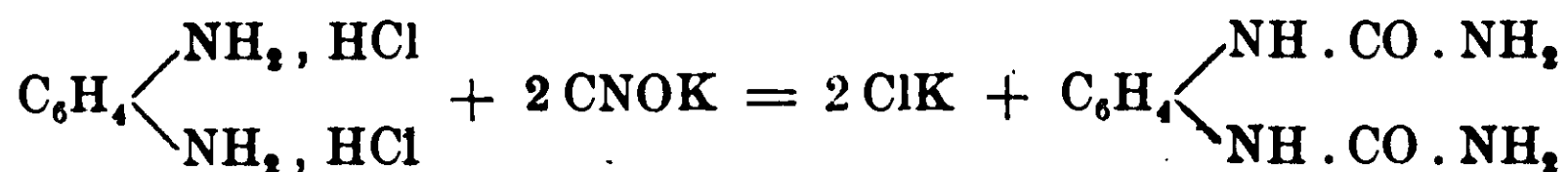
In fine ringrazio il dott. Gustavo Tabellini per l'aiuto prestatomi nelle ricerche bibliografiche.

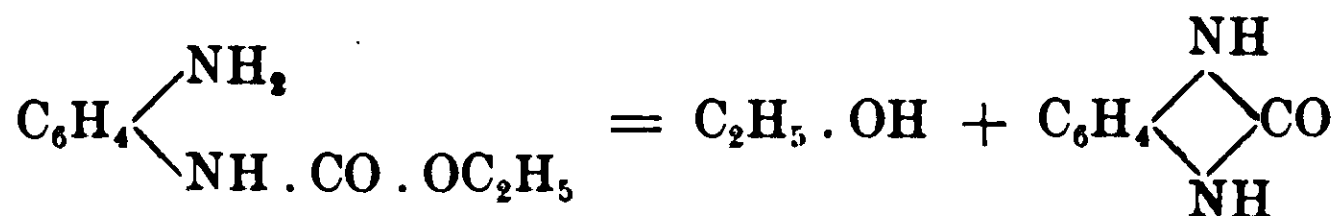
Bologna. — Settembre 1918.

Sull'o-amidofenilurea.

Nota di GUIDO PELLIZZARI.

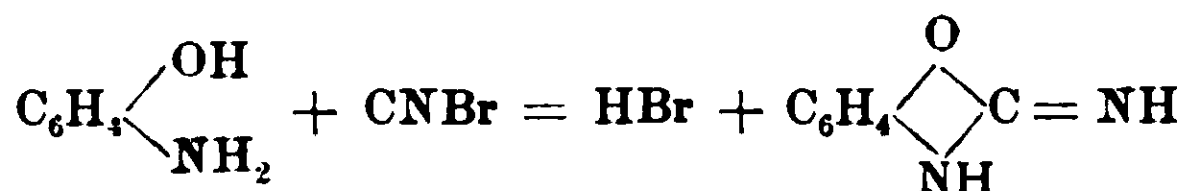
Si conoscono i seguenti derivati ureici della o-fenilendiammina: la fenilendiurea [2] ottenuta dal bicloridrato della base e cianato potassico:

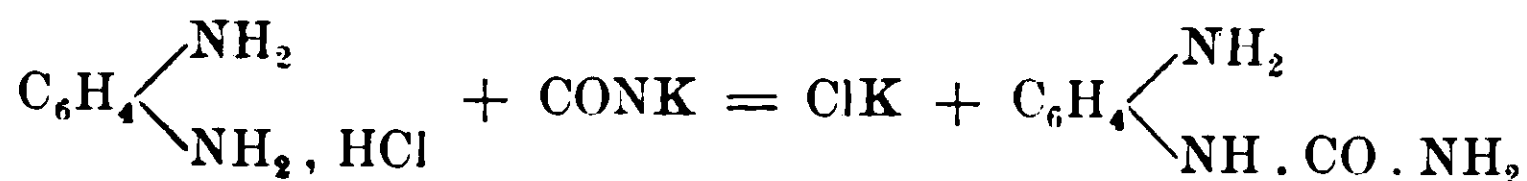
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 , HCl \\ NH_2 , HCl \end{matrix}\right. + 2\,CNOK = 2\,ClK + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH . CO . NH_2 \\ NH . CO . NH_2 \end{matrix}\right.$$

e la *o*-fenilenurea [3] ottenuta per riscaldamento dell'amidofeniluretano eppoi per altre vie:

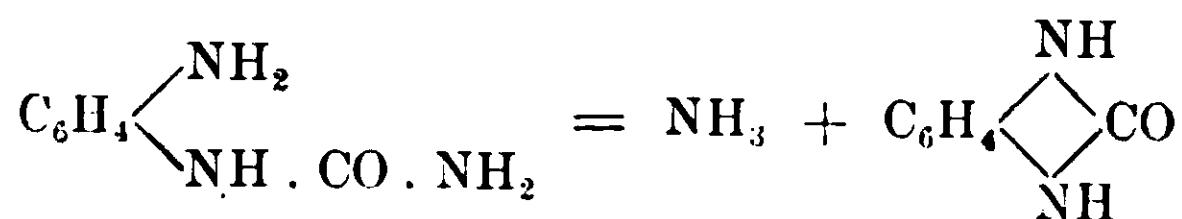
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ NH . CO . OC_2H_5 \end{matrix}\right. = C_2H_5 . OH + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\right\rangle CO$$

(1) Piuner Berichte, voi. 17, I, pag. 176.

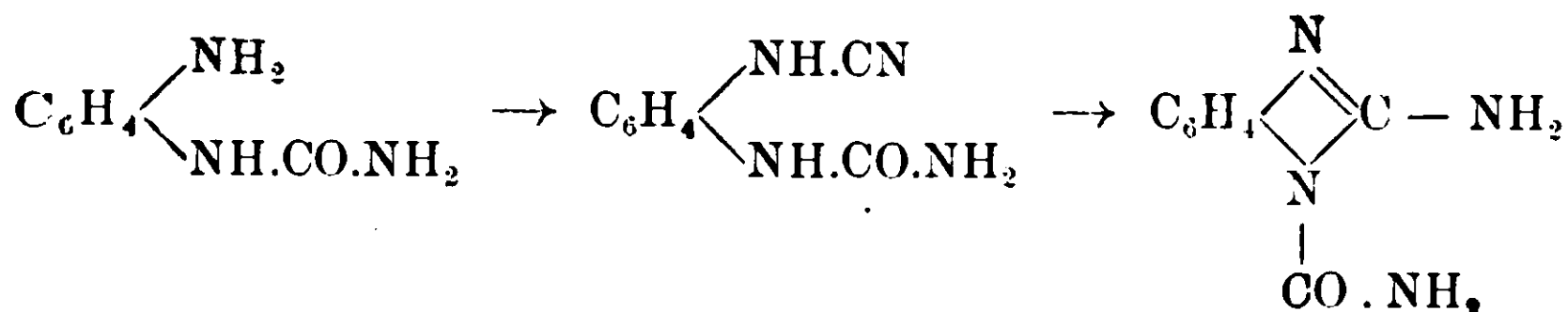
(2) Ber., XVI, 592.

(3) Ber., XII, 1295, Ann., 228, 221. Collo stesso nome di *o*-fenilenurea è descritto un prodotto (Benedix Ber., XI, 2264) ottenuto desolforando coll'ossido di mercurio l'*o*-ossifeniltiourea eppoi dall'*o*-amidofenolo e bromuro di cianogeno. (Pierron, Ann. de Chimie et Phys., Serie 8, T. 15, 191).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}\right. + CNBr = HBr + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O \\ NH \end{matrix}\right\rangle C = NH$$

Non si conosceva però l'o-amidofenilurea che interessava per le relazioni coi derivati dell'o-fenilenguanidina descritti in una nota precedente [1]. Si ottenne con un metodo più semplice di quello adoperato per gli isomeri [2] e cioè per azione del cianato potassico (1 mol.) sul monocloridrato di o-fenilendiammina:

$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH_2\,,\ HCl \end{cases} + CONK = ClK + C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{cases}$$

Il prodotto è basico e se ne prepararono alcuni sali: il cloridrato trattato con cianato potassico passa in fenilendiurea. La base scaldata a 150° perde quantitativamente una molecola di ammoniaca e passa in fenilenurea, anzi questo viene ad essere il metodo più semplice per preparare tale sostanza:

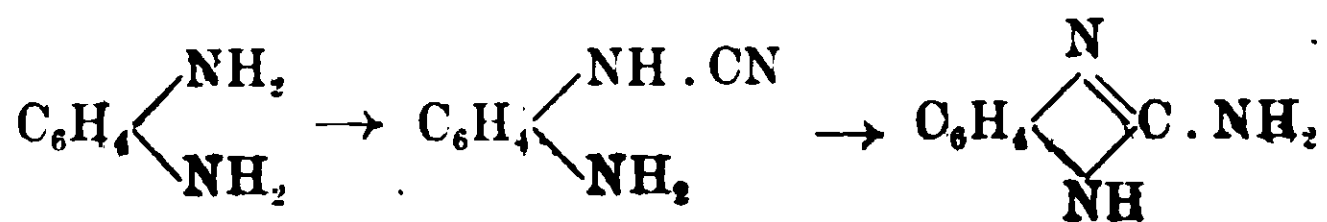
$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{cases} = NH_3 + C_6H_4\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}CO$$

Ma lo scopo principale della preparazione della o-amidofenilurea fu di arrivare per l'azione del bromuro di cianogono alla cianamidofenilurea e per trasposizione molecolare alla o-fenilenguanilurea della seguente costituzione:

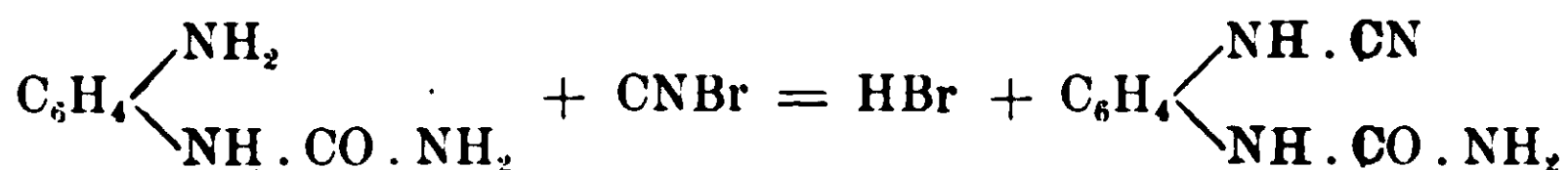
$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH.CO.NH_2 \end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases} NH.CN \\ NH.CO.NH_2 \end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases} N \\ N(CO\,.\,NH_2) \end{cases}C - NH_2$$

reazione simile a quella per la quale l'o-fenilendiammina passa in fenilenguanidina [3]:

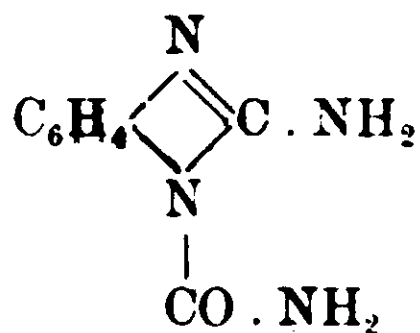
(1) Pellizzari e Gaiter, Gazz. chim. ital., XLVIII, p. II, 151, Azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina. Nota IV. Passaggio a derivati della o-fenilendiammina.

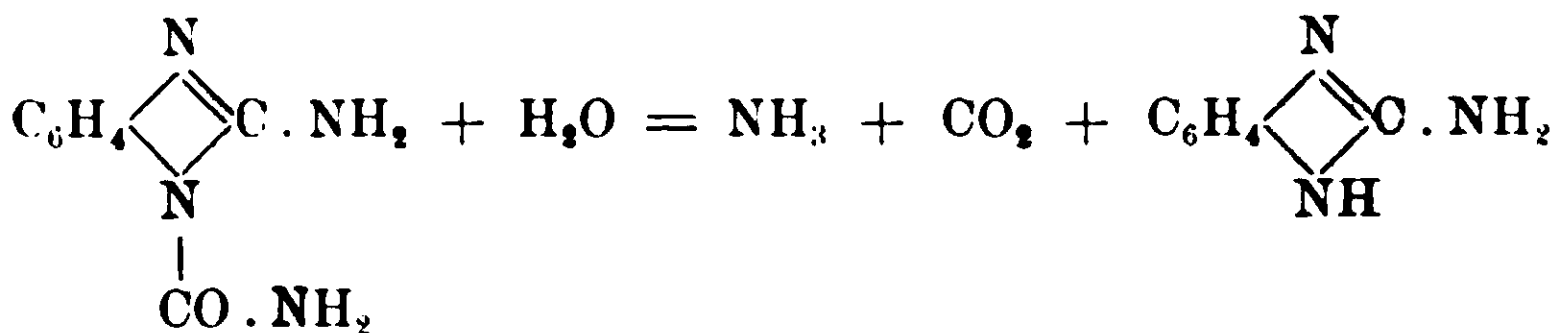
(2) Schiff ed Ostrogovich. Gazz. chim. ital., 27 (a) 441, prepararono la p-e m-amidofenilurea, facendo il derivato monoacetilico della base e sul cloridrato fecero agire il cianato potassico per passare alla acetilamidofenilurea e quindi tolsero l'acetile per saponificazione.

(3) Pierron. Ann. de Chimie et Phys., Serie 8, Tom. 15, p. 190.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH\,.\,CN\\NH_2\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\NH\end{array}\right\rangle C\,.\,NH_2$$

In quest'ultimo caso il prodotto intermedio non fu ottenuto e si ebbe subito la fenilenguanidina; dalla nostra reazione si ricavò invece come primo prodotto l'*o*-cianamidofenilurea:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\NH\,.\,CO\,.\,NH_2\end{array}\right. + CNBr = HBr + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH\,.\,CN\\NH\,.\,CO\,.\,NH_2\end{array}\right.$$

Questa sostanza, che ha funzioni acide, è stabile allo stato secco, ma all'aria umida o coll'acqua lentamente si trasforma nel composto basico metamerico la *o*-fenilen-β-guanilurea:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\N\\|\\CO\,.\,NH_2\end{array}\right\rangle C\,.\,NH_2$$

che non si potè avere libera e pura perchè è molto solubile, anzi igroscopica e tende ad idrolizzarsi passando in fenilenguanidina, ammoniaca ed anidride carbonica:

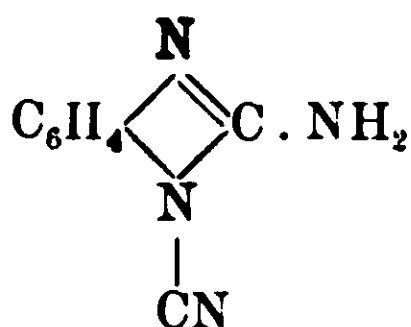
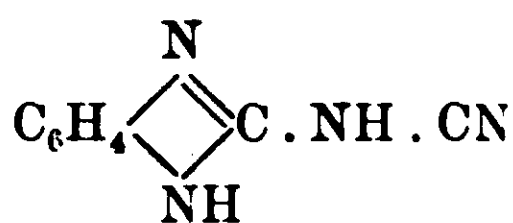
$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\N\\|\\CO\,.\,NH_2\end{array}\right\rangle C\,.\,NH_2 + H_2O = NH_3 + CO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\NH\end{array}\right\rangle C\,.\,NH_2$$

Questa decomposizione che avviene a freddo lentamente a caldo più velocemente, è molto accelerata anche alla temperatura ordinaria per la presenza degli alcali o degli acidi minerali e quindi anche i suoi sali, alcuni dei quali sarebbero meno solubili della base, non si poterono avere allo stato di purezza. L'unico sale che si può avere bene è il picrato sciogliendo a freddo nell'acqua la cianamidofenilurea ed aggiungendo acido picrico: il sale precipita lentamente mano a mano che avviene la trasposizione intramolecolare. Anche

questo sale quando si scioglie a caldo nell'acqua, svolge anidride carbonica eppoi cristallizza il picrato di fenilenguanidina.

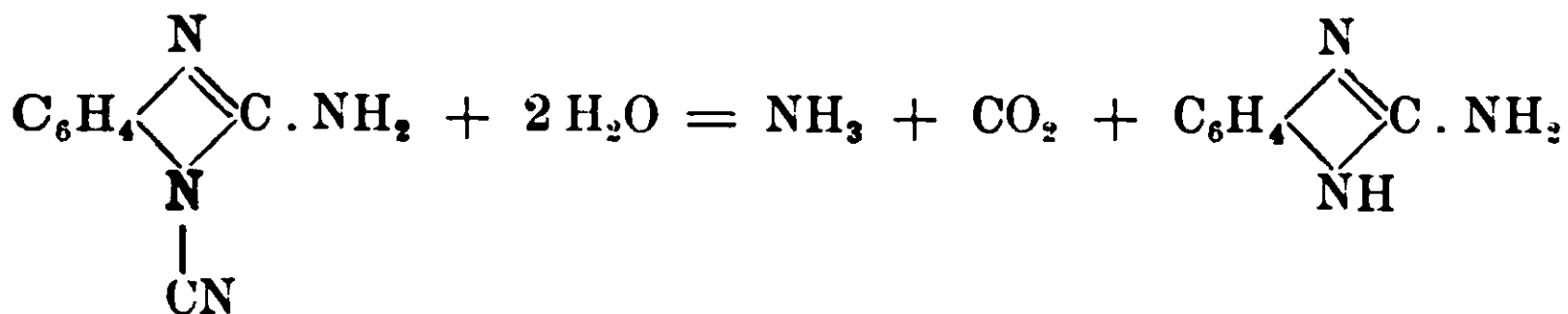
In ogni modo rimane sicuramente dimostrata l'esistenza di questa fenilenguanilurea molto instabile e questo risultato è assai importante perchè conferma le formule di costituzione attribuite ai due derivati cianurati della fenilenguanidina descritti nel nostro citato precedente lavoro:

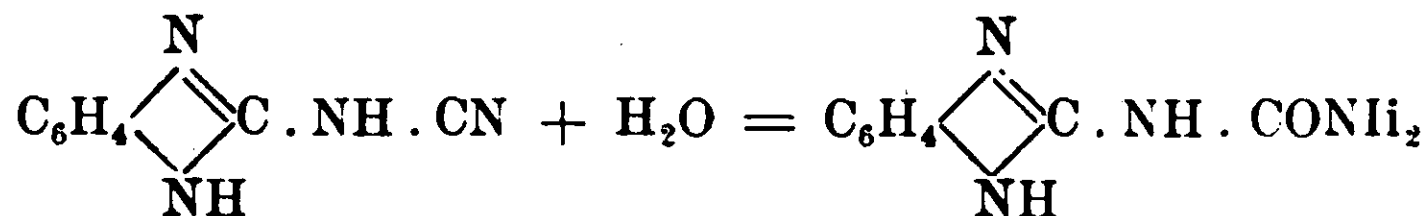
$$C_6H_4 \left\langle {N \atop N(CN)} \right\rangle C.NH_2$$

o-fenilen-α-cianguanidina

$$C_6H_4 \left\langle {N \atop NH} \right\rangle C.NH.CN$$

o-fenilen-β-ciauguanidina

Il derivato α, ottenuto cianurando la fenilenguanidina, in una prima fase per idrolisi, avrebbe dovuto dare appunto questa stessa fenilenguanilurea che si forma per trasposizione molecolare della cianamidofenilurea e invece si ebbe fenilenguanidina, anidride carbonica e ammoniaca:

$$C_6H_4 \left\langle {N \atop N(CN)} \right\rangle C.NH_2 + 2\,H_2O = NH_3 + CO_2 + C_6H_4 \left\langle {N \atop NH} \right\rangle C.NH_2$$

Invece il derivato β, che si ottiene come prodotto di demolizione della fenilen-α-β-dicianguanidina preparata col bromuro di cianogeno e la fenilidrazina, ci dette la corrispondente fenilenguanilurea, come sostanza perfettamente stabile:

$$C_6H_4 \left\langle {N \atop NH} \right\rangle C.NH.CN + H_2O = C_6H_4 \left\langle {N \atop NH} \right\rangle C.NH.CONH_2$$

Col seguente schema riassumiamo le reazioni descritte nel presente lavoro:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

↓

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{cases} \longleftarrow C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NH\\NH\end{cases}CO$$

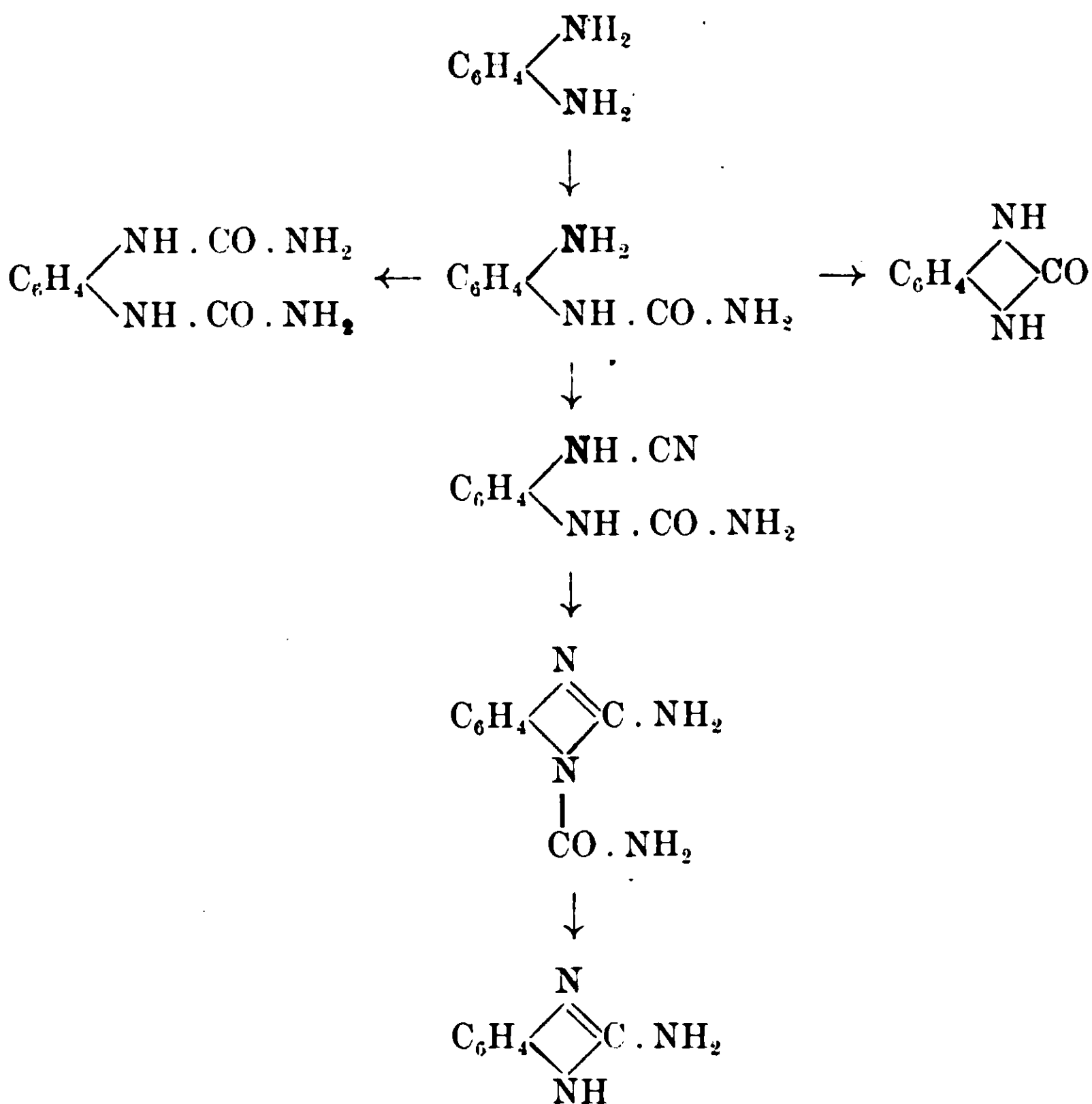
↓

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CN\\NH.CO.NH_2\end{cases}$$

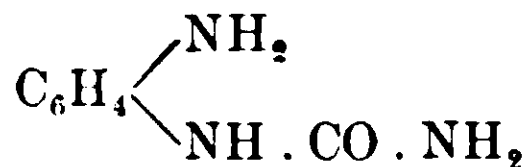
↓

$$C_6H_4\begin{cases}N\\N\end{cases}C.NH_2 \quad (N-CO.NH_2)$$

↓

$$C_6H_4\begin{cases}N\\NH\end{cases}C.NH_2$$

PARTE SPERIMENTALE.

o-**Amidofenilurea.**

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{cases}$$

Per avere il monocloridrato di *o*-fenilendiammina si unirono quantità equimolecolari di base e di bicloridrato fornite dal commercio e così si presero gr. 2,16 di fenilendiammina e gr. 3,62 di bicloridrato che si sciolsero in 30 cc. di acqua e quindi vi si aggiunsero gr. 3,24 di cianato potassico sciolto in poca acqua: quasi subito si formò un prodotto cristallino che fu raccolto alla pompa, lavato

con poca acqua e seccato all'aria. Era gr. 4,5. Purificato dall'acqua con carbone animale si ebbe in aghetti lucenti.

Gr. 0,1124 di sostanza dettero 26,2 cc. di azoto a 23° e 758 mm.

Calcolato %: N = 27,81;

Trovato %: N = 27,74.

L'*o*-amidofenilurea è assai solubile nell'alcool e nell'acqua a caldo. Quando è seccata sull'acido solforico accenna a fondere verso 175° poi diventa opaca e fonde a 307°, se è tenuta in ambiente umido fonde con decomposizione verso 175° e rimane un residuo solido che poi fonde a 307° che è la temperatura di fusione della fenilenurea. Non ha reazione alcalina alle carte, ma forma dei sali, di cui i più caratteristici sono:

Picrato di amidofenilurea $C_7H_9N_3O$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. — Si ottiene sciogliendo la sostanza nell'acqua ed aggiungendo una soluzione di acido picrico. Cristallizzato dall'acqua in cui è discretamente solubile a caldo, si depone in aghi straordinariamente sottili e lunghi che formano un feltro che invade tutto il liquido il quale sembra perciò una gelatina e i cristalli si distinguono soltanto al microscopio. È poco solubile anche nell'alcool e non ha un pnnto di fusione ma si decompone gradatamente fra 200° e 235°.

Gr. 0,120 di sostanza dettero 22,4 cc. di azoto a 16°,9 e 745 mm.

Calcolato %: N = 22,10;

Trovato %: N = 21,53.

Nitrato di amidofenilurea $C_7H_9N_3O$, NO_3H, $1/2\ H_2O$. — La soluzione acquosa della base fatta a leggero calore per aggiunta di acido nitrico depone il nitrato in aghi bianchi lunghi non molto solubili a freddo ma assai a caldo.

Gr. 0,1839 di sostanza seccata all'aria persero a 90° fino a peso costante gr. 0,0083 di acqua.

Calcolato 1/2: H_2O = 4,03;

Trovato %: H_2O = 4,51.

Gr. 0,0898 di sostanza seccata a 90° dettero 19,4 cc. di azoto a 15° e 757 mm.

Gr. 0,0957 di sostanza dettero 21,7 cc. di azoto a 14° e 751 mm.

Calcolato %: N = 26,17;

Trovato %: N = 25,49 — 26,37.

Il sale nell'acqua s'idrolizza e si potè fare una determinazione acidimetrica:

Gr. 0,116 di sostanza secca consumarono 5,4 cc. di soluzione N/10 di potassa corrispondenti ad acido nitrico per cento.

Calcolato $^0/_0$: 29,43;

Trovato $^0/_0$: 29,31.

E' poco solubile nell'acqua a freddo e nell'alcool, ma assai a caldo: anche questo sale non ha un punto di fusione, ma verso 170°-175° arrossa eppoi si restringe alterandosi gradatamente.

Il cloridrato è ben cristallizzato ma assai solubile e così il cloroplatinato.

o-Fenilenurea.

$$C_6H_4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO$$

L'*o*-amidofenilurea scaldata a 150° fino a peso costante perde ammoniaca e si trasforma quantitativamente in fenilenurea già conosciuta ed ottenuta per altra via.

Gr. 0,3746 di amidofenilurea scaldati per 9 ore a 150° persero gr. 0,0427 di ammoniaca.

Gr. 0,4508 di amidofenilurea nelle stesse condizioni persero gr. 0,0523 di ammoniaca: trovato ammoniaca sviluppata per 100 di sostanza 11,39 e 11,60; calcolato 11,18.

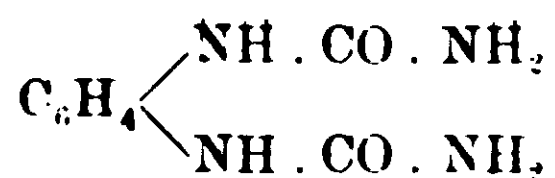
La fenilenurea formata è in polvere biancastra e al microscopio si vede ancora la forma dei cristalli primitivi ma non più trasparenti: fu purificata sciogliendola nella potassa e precipitandola con acido cloridrico e fondeva a 307° come quella già ottenuta per altra via (l. c.).

Gr. 0,0685 di sostanza secca dettero 12,4 cc. di azoto a 23°,5 e 760 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 20,89:

Trovato $^0/_0$: N = 20,84.

o-Fenileadiurea.

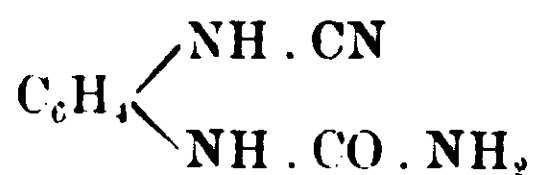
$$C_6H_4\begin{cases} NH . CO . NH_2 \\ NH . CO . NH_2 \end{cases}$$

Questa sostanza già preparata da Lellmann (l. c.) dal bicloridrato di fenilendiammina e cianato potassico (2 mol.). si può ottenere anche dal cloridrato di amidofenilurea e cianato potassico (1 mol.) in solusione acquosa. Il prodotto si forma subito e cristallizzato dall'acqua fondeva a 292°.

Gr. 0,682 di sostanza dettero 17,4 cc. di azoto a 28° e 758 mm.

Calcolato %: N = 28,86;

Trovato %: N = 28,85.

o-Cianamidofenilurea.

$$C_6H_4\begin{cases} NH . CN \\ NH . CO . NH_2 \end{cases}$$

Gr. 1 di amidofenilurea con 20 cc. di acqua e gr. 1 di bromuro di cianogeno si agitarono fortemente e tutto si sciolse, ma quasi contemporaneamente si depose il prodotto in piccoli cristalli bianchi lucenti che si raccolsero dopo mezz'ora e lavati con acqua, spremuti e seccati erano gr. 0,678; le acque madri che mostrano forte reazione acida e contengono oltre all'eccesso di bromuro di cianogeno una parte dell'amidofenilurea trasformata in bromidrato, per l'aggiunta di due o tre pezzetti di marmo depose lentamente nuovo prodotto che seccato era gr. 0,281, ossia in complesso si ebbe un rendimento del 95 9 % di sostanza primitiva. La cianamidofenilurea si altera coll'umidità e quindi è bene prepararla in piccole quantità, spremerla bene fra carta da filtro c quindi, distesa in un vetro di orologio, asciugarla in un essiccatore a vuoto.

Gr. 0,0971 di sostanza così ottenuta dettero 27,1 cc. di azoto a 28° e 760 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 31,81 ;

Trovato $^0/_0$: N = 31.63.

La sostanza ben secca messa in uno dei soliti tubetti da punti di fusione e subito saldato dà segni di decomposizione verso 110° e seguita gradatamente: lasciata qualche momento all'aria subisce una decomposizione rapida verso 110° e anche sotto 100° se il riscaldamento del bagno è fatto rapidamente.

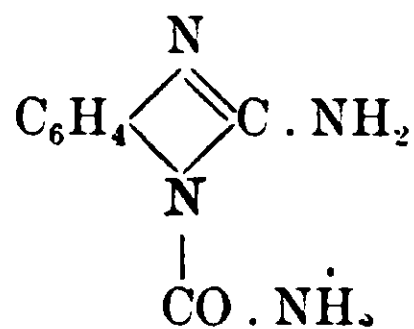
E' poco solubile nell'acqua a freddo, ma non si può purificare per cristallizzazione perchè nello sciogliersi a caldo si trasforma in fenilenguanilurea, soltanto operando con piccole quantità e raffreddando subito la soluzione si ha deposizione di cristalli di sostanza inalterata, ma il liquido mostra una netta reazione alcalina dovuta a una parte di prodotto trasformata in fènilenguanilurea.

Anche a freddo la cianamidofenilurea sospesa nell'acqua lentamente si trasforma sciogliendosi ed il liquido mostra reazione alcalina; meglio si conserva con acqua acidulata. Ha funzioni acide e perciò si scioglie bene a freddo nella potassa e nell'ammoniaca e si può riottenere se subito il liquido si acidifica, ma se si lascia anche poco tempo in soluzione alcalina si forma della fenilenguanidina che coll'ammoniaca precipita subito e colla potassa rimane disciolta ma si precipita come carbonato per mezzo dell'anidride carbonica. Ciò significa che anche in questo caso avviene prima la trasposizione molecolare eppoi dalla fenilenguanilurea per idrolisi si stacca il residuo ureico: se non avvenisse trasposizione, dalla cianamidofenilurea per idrolisi del gruppo cianogeno si dovrebbe ottenere la fenilendiurea che non si altera in presenza degli alcali.

La cianamidofenilurea si mantiene nell'essiccatore ma all'aria umida si altera lentamente: dopo quattro o cinque ore assorbendo umidità si trasforma in una massa pastosa, poi si nota un leggero sviluppo di ammoniaca e la massa va solidificandosi assumendo una superficie liscia come uno smalto. Seguendo quantitativamente questa trasformazione si nota un aumento di peso che seguita per qualche giorno eppoi tende a diminuire. Questo prodotto trattato con acido diluito svolge anidride carbonica e cristallizzato dall'acqua dà fenilenguanidina. Anche all'aria avviene dunque la stessa trasformazione prima in fenilenguanilurea e questa s'idrolizza perdendo ammoniaca e si forma carbonato di fenilenguanidina. Solo che la trasformazione

non si completa facilmente perchè una parte della sostanza rimane protetta dallo strato superficiale già trasformato e sciolta a caldo nell'acqua e bollendo svolge ancora ammoniaca e cristallizza la fenilenguanidina che fu identificata al suo punto di fusione e alle altre sue proprietà.

o-Fenilen-α-guanilurea.

$$C_6H_4\begin{smallmatrix} N \\ \diagup \!\! \diagdown \\ \diagdown \!\! \diagup \\ N \end{smallmatrix} C \,.\, NH_2 \qquad \begin{matrix} \\ | \\ CO \,.\, NH_2 \end{matrix}$$

Da quanto è stato già detto rimane dimostrato che questa sostanza si forma facilmente dalla cianamidofenilurea per trasposizione intramolecolare sia in presenza di acqua o di basi, ma per la sua poca stabilità e per essere evidentemente molto solubile, anzi igroscopica, non si potè avere libera e pura. In soluzione si ha quando si scioglie a caldo la cianamidofenilurea ed ha reazione nettamente alcalina alle carte, che non può attribuirsi ai prodotti d'idrolisi che sono pure alcalini, perchè al principio non si ha svolgimento di ammoniaca. Una goccia di questa soluzione evaporata rapidamente sopra un vetrino d'orologio dà un residuo igroscopico. Non si poterono ottenere neppure sali con acidi minerali perchè avviene subito il distacco del residuo ureico che si manifesta collo svolgimento di anidride carbonica.

Si provò a preparare il cloroplatinato che in soluzione concentrata precipita bene, ma l'analisi ci dimostrò che era inquinato da cloroplatinato di fenilenguanidina e di ammonio giacchè si trovò una percentuale di platino di 27,6 mentre si calcola 25,67. L'unico sale ottenuto allo stato puro è il:

Picrato di o-fenilen-α-guanilurea $C_8H_8N_4O\,,\,C_6H_3N_3O_7$. — Gr. 0,3 di cianamidofenilurea si sciolsero a *leggero calore* in 15 cc. di alcool quindi si aggiunsero 50 cc. di acqua e 20 cc. di soluzione acquosa satura di acido picrico; subito non si ha nessun precipitato perchè non è ancora avvenuta la trasformazione, ma poco dopo comincia a formarsi il picrato che aumenta lentamente: dopo 30 ore se ne rac-

colsero gr. 0,227 e le acque madri dettero nel quattro giorni successivi gr. 0,117; 0,065; 0,052; 0,082 e nel quinto giorno quantità trascurabili.

Queste cifre ci indicano anche la velocità di trasformazione (temp. 15°). L'analisi fu fatta sulla prima porzione seccata nel vuoto.

Gr. 0.0592 dettero 11,9 cc. di azoto a 15° e 760 mm.

Calcolato %: N = 23,61;

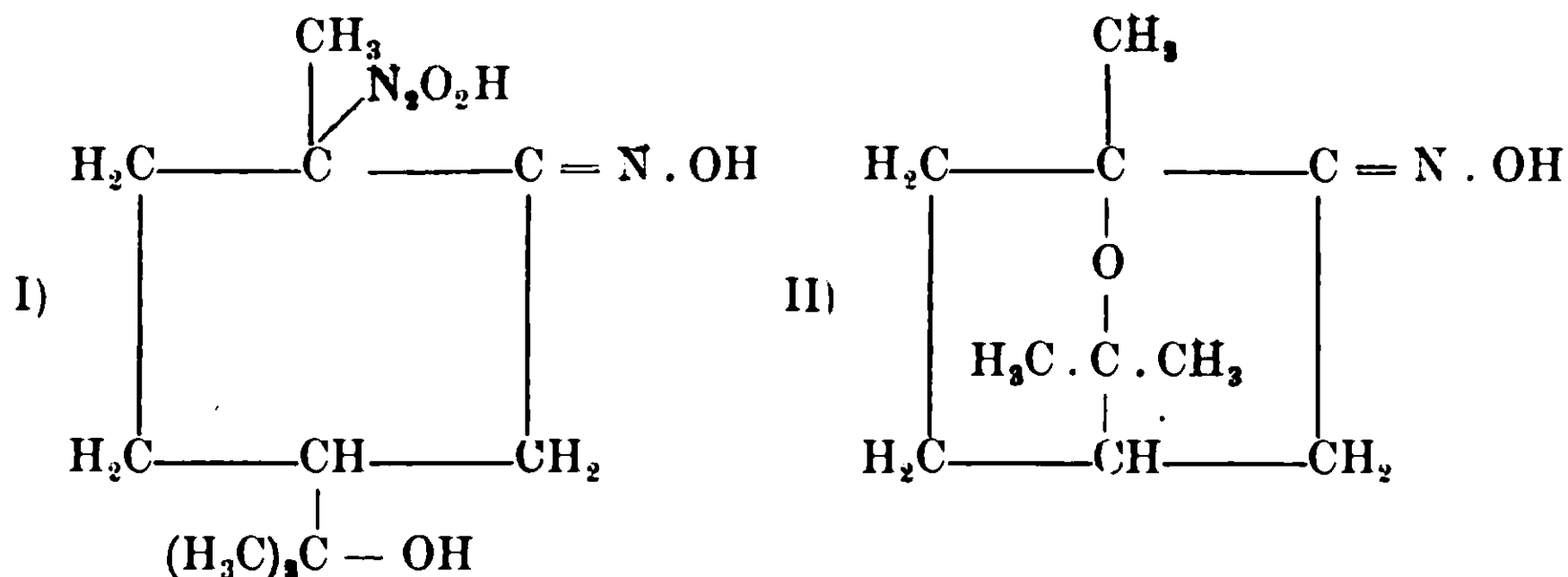
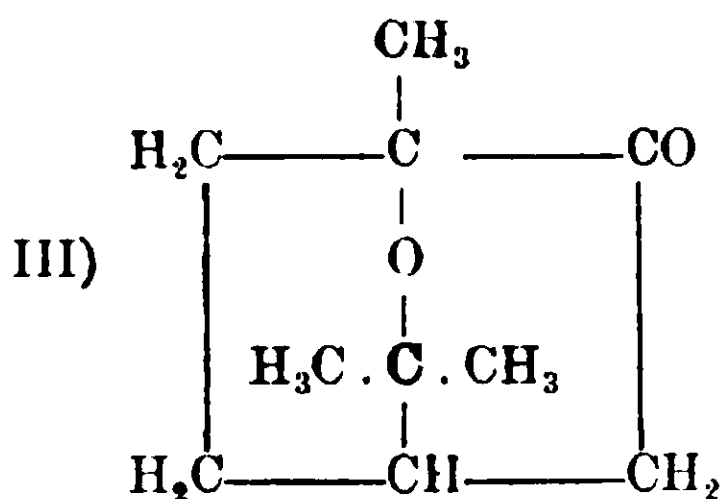
Trovato %: N = 23,90.

Il picrato di fenilenguanilurea è una polvere gialla pochissimo solubile nell'acqua fredda e poco anche nell'alcool. A caldo si scioglie ma con svolgimento di anidride carbonica eppoi cristallizza il picrato di fenilenguanidina. Non si ha un punto di fusione netto ma si decompone fra 250° e 260°.

Genova. — Istituto di chimica generale della R. Università.
Firenze. — Istituto di chimica farmaceutica. — R. Istituto di studi superiori.

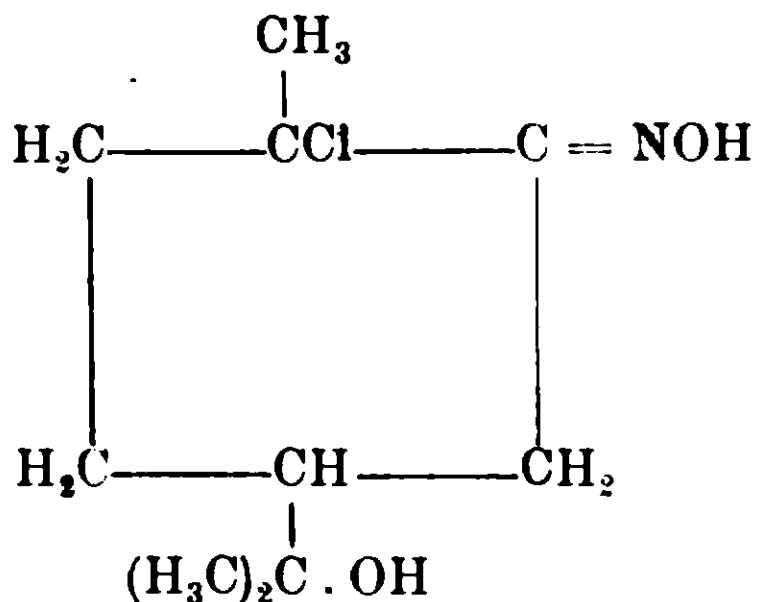
Sopra il Chetocineolo.

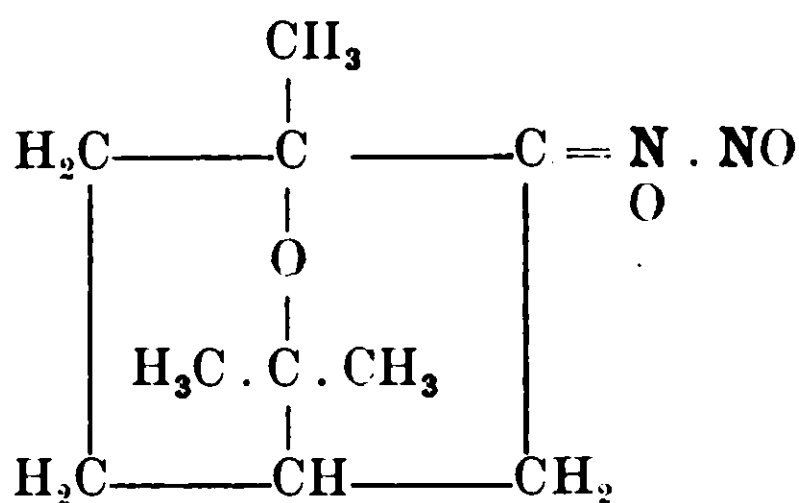
Nota di GUIDO CUSMANO.

Tempo addietro, studiando il modo di decomposizione di alcune isonitrammine-ossime, da me preparate nella serie dei terpeni, da una di esse (I), ottenni (1) l'ossima (II) di un chetocineolo (III):

(1) Cusmano e Linari, Gazz. chim. it. XLII, parte I, pag. 1 [1912].

Fino allora del cineolo, o eucaliptolo, non si conoscevano che composti d'addizione dovuti alla proprietà del suo ossigeno. Non erano, però. mancati tentativi per prepararne derivati carbonilici : così Rupe e Schlochoff [1] nel 1905 pubblicarono d'aver fatto agire - ma senza il risultato atteso - l'acido solforico diluito sull'idrato di carvone, per trasformarlo appunto nel chetone (III). Anche dei congeneri del cineolo, pinol, 1-4 cineolo, ecc. non si conoscono derivati ossigenati nucleari, per cui la mia sintesi acquista un certo interesse per il gruppo degli ossidi terpenici.

Il chetocineolo si ricava facilmente dall'ossima II ed è una sostanza cristallina, che fonde a 42° nella forma inattiva e verso 50° nella forma attiva: è molto volatile e odora gradevolmente, rammentando l'eucalipto.

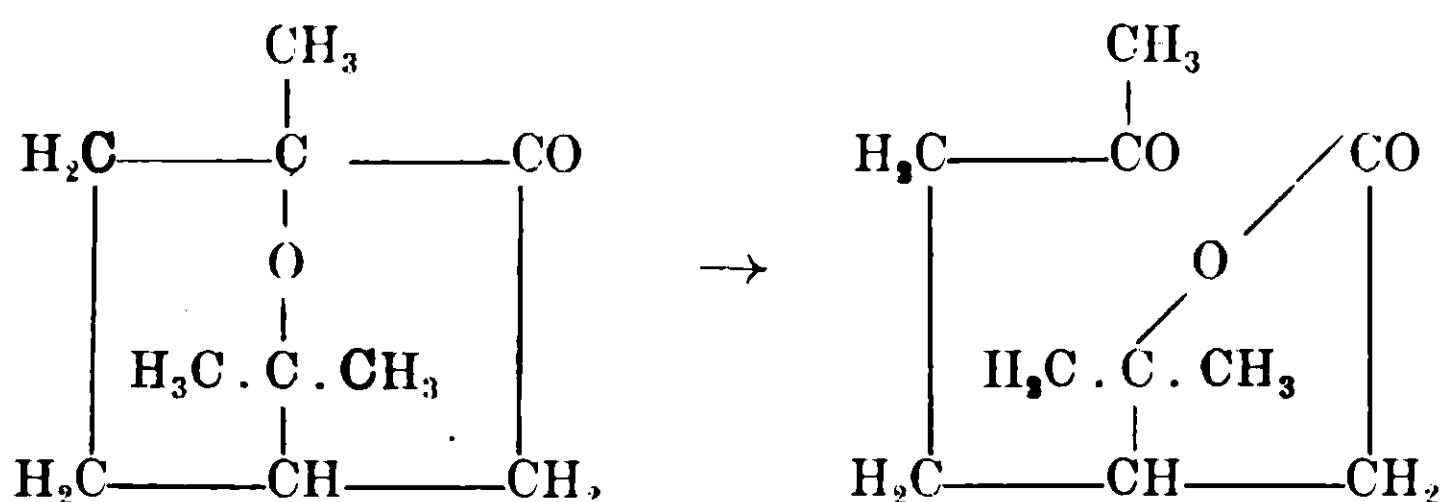
Per continuarne lo studio, già abbozzato, con A. Linari, ho anzitutto modificato il processo di preparazione, rendendolo più rapido. Come materiale di partenza ho scelto il bisnitroso-cloruro dell'α-terpineolo, composto che si prepara facilmente c con buon rendimento e il quale reagisce come un'ossima monomolecolare:

```
          CH3
           |
H2C-------CCl-------C = NOH
 |                  |
 |                  |
 |                  |
 |                  |
H2C-------CH--------CH2
           |
       (H3C)2C . OH
```

(1) Berichte d. deut. Ch. Ges. *38*, 1721.

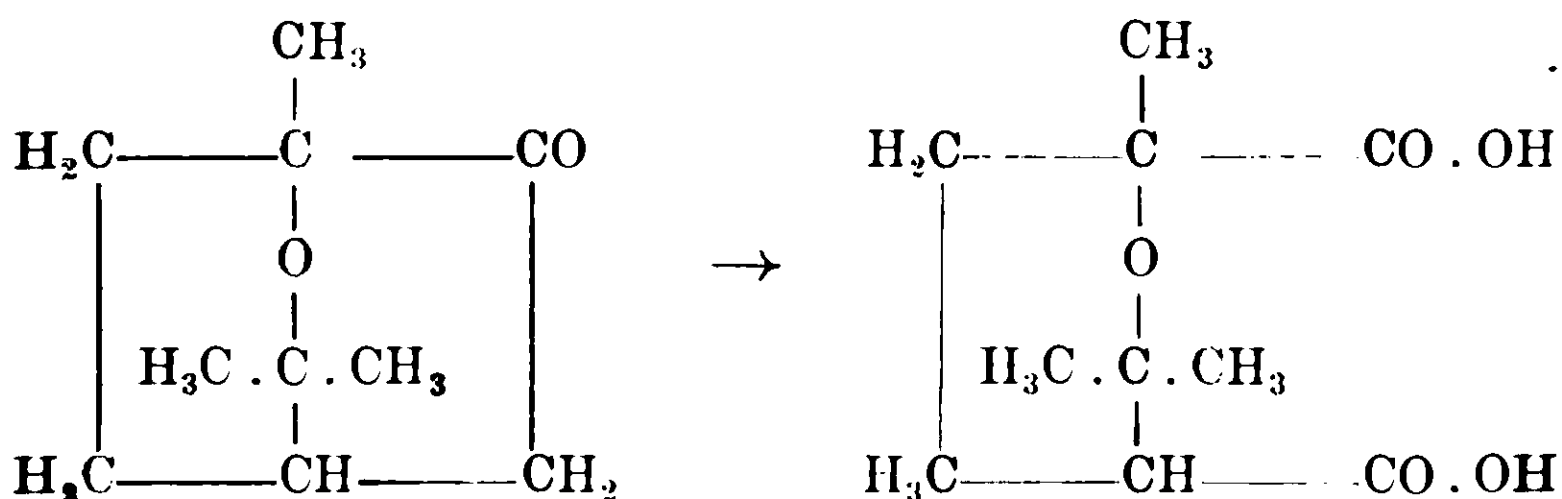
È chiaro ch'essa è la cloridrina corrispondente all'ossima del chetocineolo II; per cui era presumibile poterla trasformare in quest'ultima, per azione degli alcali, cioè con il processo solito per passare dalle cloridrine agli ossidi. Senonchè, nel nostro caso gli alcali determinarono solamente l'uscita del cloro insieme con l'idrogeno del vicino metilene e si arriva all'ossima del carvone idrato ([1]). Per tal motivo no cercato di valermi dell'osservazione, da me fatta, che il nitroso-cloruro dell'α-terpineolo si altera, eliminando acido cloridrico. allorchè si riscalda in seno all'alcool etilico - e per vero dire con una facilità poco in accordo con la qualifica di « stabilissimo » che si legge nella sua descrizione ([2]). Ho trovato che per questa via, regolando opportunamente le condizioni del riscaldamento, si può arrivare all'ossima ricercata con un rendimento sodisfacente. L'ossima, trattata con acido nitroso, si trasforma in un composto pernitrosilico:

da cui, infine. si può liberare il chetone per mezzo di una soluzione acquosa concentrata d'ammoniaca. Tutti questi passaggi si compiono quantitativamente.

Esaminiamo il comportamento chimico del chetocineolo. Lasciando da parte le reazioni di condensazione del carbonile e del metilene adiacente, che sono le solite dei chetoni ciclici saturi contenenti l'aggruppamento di quelle funzioni, fermiamo l'attenzione sopra le maniere con cui può aprirsi il nucleo esacarbonico del chetocineolo.

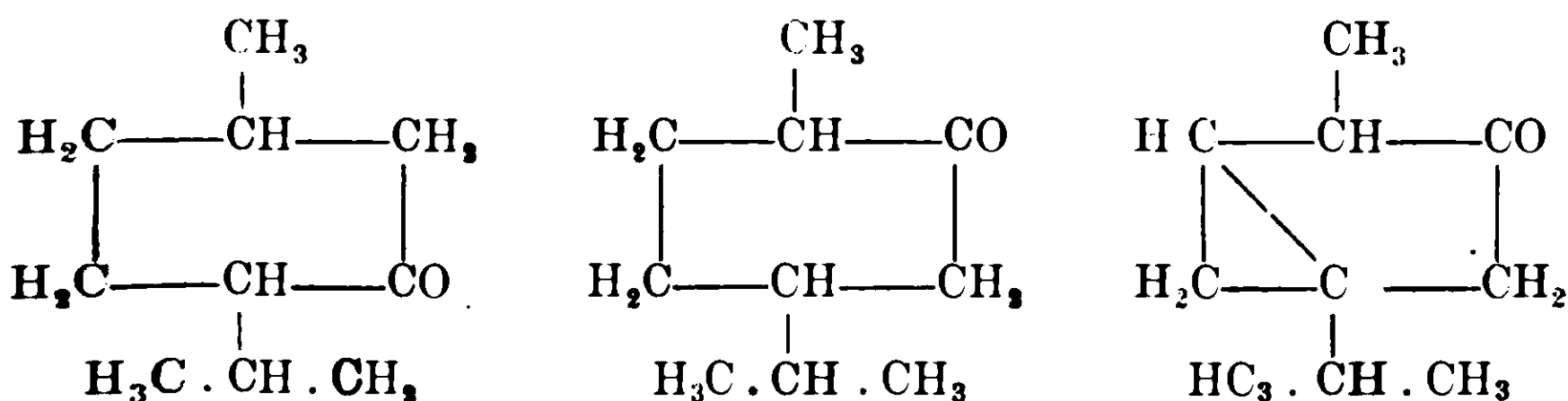
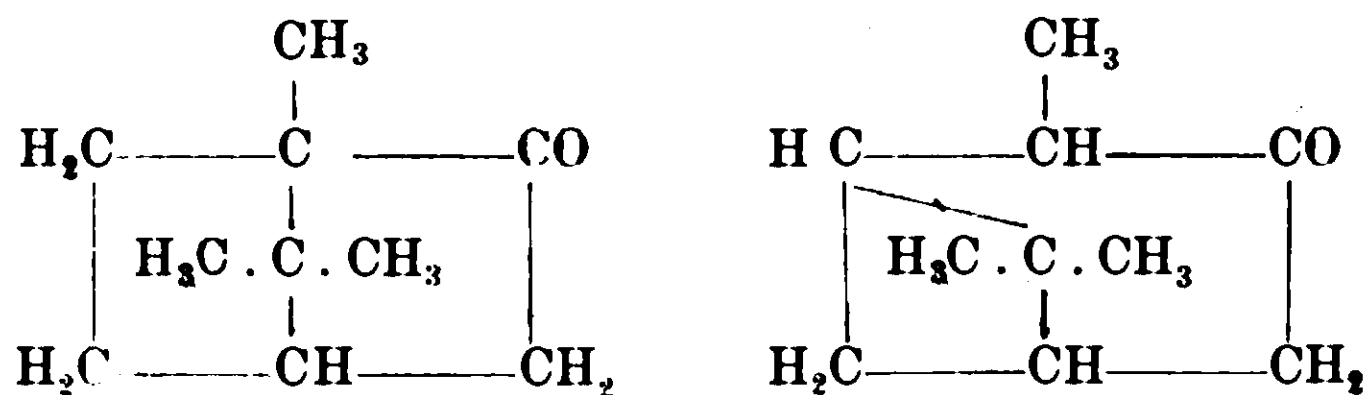
Questo composto ossidato con permanganato, in soluzione acquosa, in presenza di acido solforico, fornisce il metil-chetone dell'acido omoterpenilico ([3]):

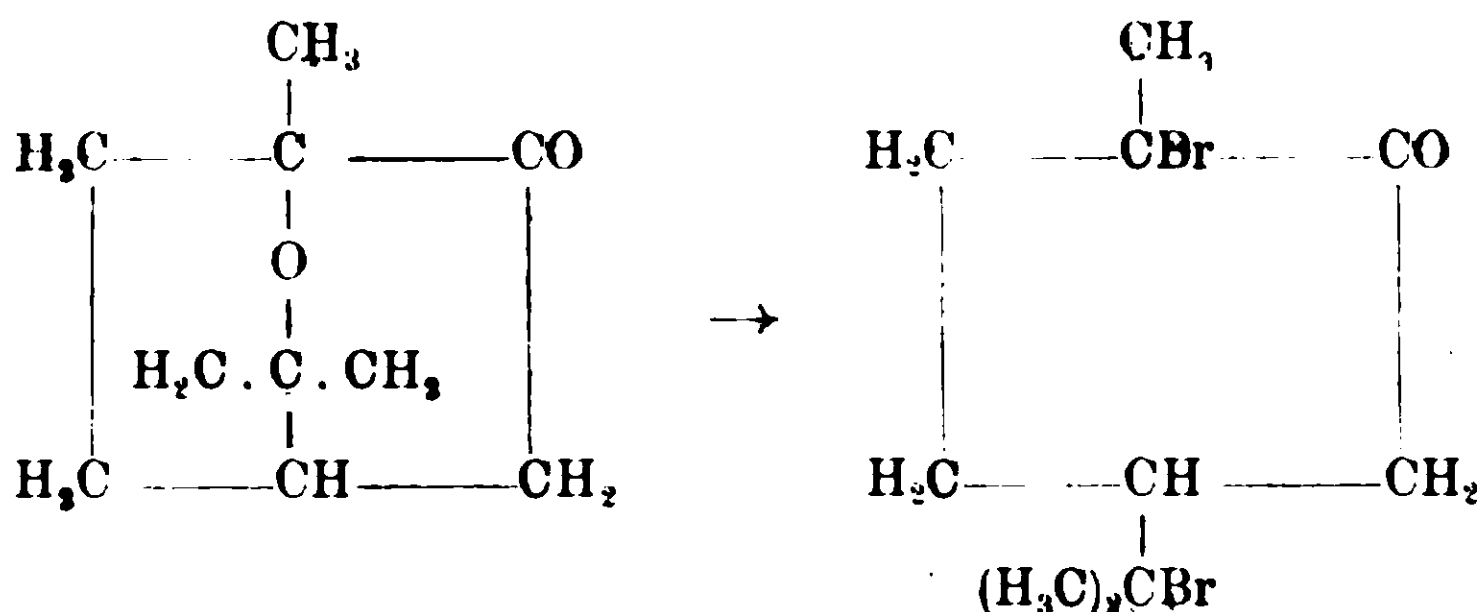
([1]) O. Wallach, Annalen *291*, 346 [1892].
([2]) O. Wallach, Terpene und Campher, pag. 329.
([3]) Cusmano e Linari, l. c.

L'ossidazione avviene rapidamente, a freddo e in soluzione diluita, ed è da escludere che essa sia preceduta dalla rottura del ponte ossigenato determinata dall'ambiente acido, perchè il chetone non si altera anche se si riscalda a lungo, a 100⁰, con acido solforico normale.

In soluzione alcalina all'1⁰/₀ e riscaldando a bagno-maria, il permanganato apre il nucleo ancora fra il carbonile e il carbonio terziario; ma in oltre, e in più larga misura, fra il carbonile e il metilene e si arriva all'acido cineolico:

```
          CH3                              CH3
           |                                |
H2C--------C --------CO          H2C--------C ------ CO.OH
 |         |          |           |         |
 |         O          |    -->    |         O
 |         |          |           |         |
 |    H3C . C . CH3   |           |    H3C . C . CH3
 |         |          |           |         |
H2C--------CH--------CH2         H3C--------CH------ CO.OH
```

Vediamo ora il comportamento dei chetoni saturi ciclici, con dieci atomi di carbonio, i quali posseggono la medesima struttura generale e la catena $—CO—CH_2—$ del cheto-cineolo. Possiamo dividerli in due gruppi.

1⁰) mentone, tetraidro-carvone e tujone:

```
     CH3                  CH3                   CH3
      |                    |                     |
H2C---CH---CH2       H2C---CH---CO         H C---CH---CO
 |          |         |          |          | \        |
 |          |         |          |          |  \       |
H2C---CH---CO        H2C---CH---CH2        H2C---C ---CH2
      |                    |                     |
 H3C . CH . CH3       H3C . CH . CH3        HC3 . CH . CH3
```

2°) canfora e pinocanfone:

Tutti manifestano le stesse reazioni del carbonile e del metilene adiacente; per tutti è possibile l'apertura del nucleo esametilenico fondamentale fra il carbonile e il vicino carbonio terziario (o quaternario); però, solamente i chetoni del secondo gruppo subiscono l'apertura anche fra il carbonile e il metilene. Difatti, il mentono, il tetraidrocarvone, il tujone per apertura del nucleo forniscono sempre acidi con dieci atomi di carbonio, con un carbossile e una funzione secondaria; e ciò con mezzi diversi, come l'ossidazione con permanganato in soluzione alcalina, o con il reagente di Caro; l'azione della luce, o del nitrito d'amile e acido cloridrico; o attraverso la trasposizione lattamica delle ossime. La canfora, invece, per una parte, può trasformarsi nell'acido canfolenico, attraverso il nitrile che la sua ossima produce facilmente; ma per ossidazione con acido nitrico dà il ben noto acido canforico, e con il reagente di Caro, la canfolide affine a quello. Il pinocanfone si apre nei due modi nell'ossidazione con permanganato.

Risulta da tutto ciò che il comportamento del chetocineolo assomiglia a quello dei chetoni del secondo gruppo - che posseggono un « ponte ». Dico subito, che il ponte cineolico differisce dal canfanico per una minore stabilità. Sebbene, come si è già notato, esso presenti molta resistenza agli acidi acquosi, si apre abbastanza rapidamente per mezzo di una soluzione eterea di acido bromidrico: l'ossigeno viene sostituito dal bromo e si forma il bibromo 1-8 tetraidro carvone:

Allo stato delle ricerche, non mi è lecito stabilire altri rapporti fra il cheto-cineolo e i chetoni con « ponte » (1). Avendo, peraltro, potuto verificare, per la cortesia del chiariss. prof. G. Corouedi direttore del Laboratorio di Materia medica del R. Istituto Superiore di Firenze, che il chetocineolo è assai attivo fisiologicamente, è mia intenzione di studiare se esso eserciti o meno quell'azione convulsivante che, come mise in rilievo Angeli (2) è posseduta da tante sostanze a struttura ciclica che contengono un « ponte » di atomi di carbonio.

Preparazione dell'ossima del chetocineolo, per decomposizione del nitroso-cloruro dell'α-terpineola inattivo.

Grammi 10 del nitrosocloruro sospesi in cc. 30 di alcool (anche denaturato) al 90°/0 si riscaldano in una bevutina immersa in un bagno a 60-65° : in circa 10' si ottiene una soluzione fortemente acida per acido cloridrico, colorata in verde chiaro, la quale, raffreddando, acquista un color paglierino. Si ripete l'operazione più volte, si riunisce il prodotto ottenuto e si diluisce con l'egual volume di acqua, per far precipitare la piccola quantità di nitroso cloruro rimasta inalterata; si filtra e si lascia la soluzione in una larga capsula ad evaporare alla temperatura ambiente. Dopo alcuni giorni appariscono

(1) Il chetocineolo ha la proprietà, da lungo tempo conosciuta per la canfora, di agevolare grandemente la formazione di cloruro di solforile da anidride solforosa e cloro; però ultimamente (Rend. Accademia dei Lincei vol. XXVII, serie quinta, 2° sem. pag. 201 [1918]) ho messo in rilievo che tale proprietà non dipende dalla particolare struttura di quei due chetoni.
(2) Rendiconti Acc. Lincei XVI, 1° sem., pag. 159 [1907].

sulla superficie della soluzione poche goccie oleose, che è bene toglier via; e poi si vanno formando cristalli incolori, appiattiti, a figura di rombo, liberi o aggruppati in rosette. Nel giro di un paio di settimane la loro separazione si completa: allora si raccolgono su filtro. Il prodotto grezzo ha il p. f. 136° circa; purificato per cristallizzazione dal benzolo, o dall'alcool metilico fonde a 140° e riscaldato a temperatura superiore volatilizza spandendo fumi d'odore canferaceo. È identico con l'ossima del chetocineolo descritta da Cusmano e Linari [1].

Le madri acquose acide, d'onde essa si è ricavata, neutralizzate con carbonato sodico abbandonano un olio denso, che con il tempo in gran parte cristallizza, fornendo ossi-diidro-carvossima (ossima dell'idrato di carvone), un isomero dell'ossima del cheto-cineolo. Dalla soluzione acquosa neutra si estrae con etere un composto liquido, in cui si può riconoscere l'idrato di carvone.

Il processo descritto sopra potrebbe indurre a pensare che l'ossima del chetocineolo si formi lentamente, in seguito a reazioni secondarie, in seno alla soluzione ottenuta facendo decomporre il nitrosocloruro nell'alcool. Ma questo non è il caso, come risulta dal saggio seguente.

Gr. 5 di nitrosocloruro si riscaldano a 60-65° in cc. 15 d'alcool fino a soluzione completa; poi si diluisce con cc. 15 d'acqua, si filtra e si neutralizza la soluzione con carbonato sodico e infine si agita con etere, il quale asporta i prodotti della decomposizione dei nitrosocloruro insieme con molto alcool. Allontanati, per quanto è possibile, i solventi, si scioglie il residuo oleoso in etere, si dissecca la soluzione con solfato sodico anidro e poi si fa precipitare frazionatamente con ligroina. Dalla soluzione e dai vari precipitati, alcuni dei quali si formano allo stato liquido e solidificano dopo alquanti giorni, si ottengono l'ossima del chetocineolo, quella dell'idrato di carvone e un terzo composto in aghi lunghi cotonosi, il quale sembra essere un derivato di sostituzione con un etossile del cloro del nitrosocloruro. In oltre si ha una certa quantità di prodotti che rimangono liquidi indefinitamente.

È ovvio aggiungere che il processo più adatto per preparare l'ossima del cheto-cineolo è quello che ho descritto innanzi, il quale

(1) l. c.

permette di ricavarla direttamente dalle madri, quasi allo stato di purezza.

Circa al meccanismo della decomposizione del nitrosocloruro, può dirsi ch'esso consista principalmente in una eliminazione di acido cloridrico in due sensi diversi, che conducono alle due ossime isomere di struttura del chetocineolo e dell'idrato di carvone:

CH_3

H_2C — CCl — $C = N.OH$

H_2C — CH — CH_2

$(H_3C)_2C - OH$

→

CH_3

H_2C — C — $C = N.OH$

O

$H_3C \cdot C \cdot CH_3$

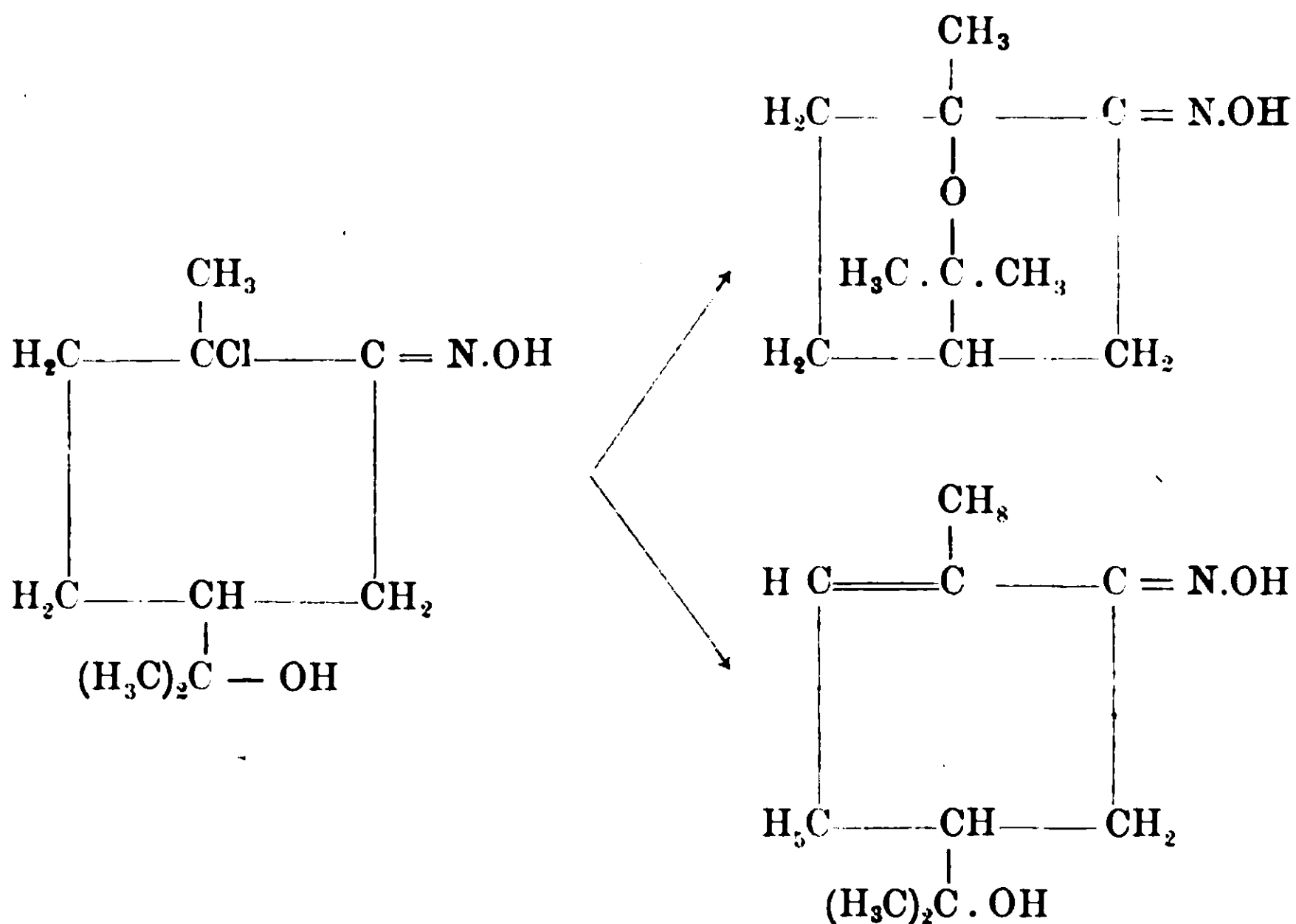
H_2C — CH — CH_2

→

CH_3

$H\ C = C$ — $C = N.OH$

H_5C — CH — CH_2

$(H_3C)_2C \cdot OH$

Il rendimento in ossima del chetocineolo deve dipendere anche dal fatto che il nitroso-cloruro dell'α-terpineolo, così come si ottiene secondo il processo di O. Wallach [1] risulta del miscuglio di due forme cis-e trans-isomere, dovute alla posizione dell'atomo di cloro e dall'atomo di carbonio che porta l'ossidrile, rispetto al piano del nucleo esametilenico; e naturalmente dalla prima di esse si origina la nostra ossima, come il cineolo si origina dalla cis-terpina.

L'ossima del chetone del cineolo si scioglie poco nell'acqua, abbastanza nell'alcool metilico e nel benzolo, i quali si prestano bene per farla cristallizzare, moltissimo si scioglie nell'etere etilico. Con gli idrati alcalini o con gli acidi concentrati forma sali, che s'idro-

[1] Annalen *277*, **121**.

lizzano per diluizione con aequa. Gli acidi bromidrico e cloridrico in soluzione d'acido acetico glaciale o di benzolo, dopo qualche tempo la trasformano in un lattame, il quale per azione dell'acqua fornisce il metilchetone dell'acido omoterpenilico ([1]).

Riduzione dell'ossima del chetocineolo. — Questa trasformazione non riesce per mezzo dell'idrogeno, in presenza di nero di platino e neppure per mezzo dell'amalgama di sodio. Per ottenerla bisogna ricorrere al processo impiegato da Forster ([2]) per ridurre l'ossima della canfora, cioè al sodio e alcool amilico bollente, così si arriva, fra altro, a un'ammina del cineolo, d'odore che rammenta quello della piperidina, volatile con il vapor d'acqua, solubilissima nell'acqua, che forma con l'acido cloridrico un sale cristallizzabile. Ne ho preparato il cloroplatinato il quale cristallizza da un miscuglio di alcool ed etere in lunghi prismi rosso arancio e fonde decomponendosi a 233°. Tenuto a 100° sfiorisce: gr. 0,1524 perdono gr. 0,0064 d'acqua, ossia il 4,52 %. Gr. 0,1455 di sostanza seccata a 100° sino peso costante, per calcinazione lasciano un residuo di gr. 0,0377 di platino, ossia il 25,91 %, Questi risultati vanno d'accordo con la formola del composto idrato

$$(C_{10}H_{17}O \, . \, NH_2)_2 \, PtCl_6H_2 + 2H_2O$$

per cui si calcola H_2O % 4,58; e con la formula del composto anidro

$$(C_{10}H_{17}O \, . \, NH_2)_2PtCl_6H_2$$

per cui si calcola Pt % 26,01.

Cheto-cineolo inattivo.

Nella prima nota su questo argomento, già citata, si è detto che l'ossima del cheto cineolo, per azione del nitrito d'etile si trasforma nel pernitrosochetone, dal quale con ammoniaca concentrata si passa al chetone stesso. Per preparare rapidamente quest'ultimo, senza

([1]) Cusmano e Linari, l. c.
([2]) Journal of the Chem. Soc. *73*, T, pag. 390.

indugiare nella separazione dei composto intermedio si è trovato conveniente il processo che qui riassumo.

In un imbuto a rubinetto si mettono una soluzione di gr. 10 dell'ossima in cc. 100 d'etere e una di gr. 7 di nitrito sodico in cc. 50 d'acqua: indi si aggiungono a poco a poco e agitando, cc 10 di acido solforico normale. Dopo qualche ora si distilla l'etere a bagno-maria e sul residuo liquido, costituito di un miscuglio del chetone e del suo derivato pernitrosilico, si fa arrivare qualche goccia di ammoniaca concentrata, per decomporre quest'ultimo: si ha una reazione assai vivace con notevole innalzamento di temperatura e sviluppo di gas. Il prodotto si purifica distillandolo in corrente di vapor di acqua: il chotone passa rapidamente e si raccoglie insieme con l'acqua, parte allo stato cristallino, parte in soluzione. Da questa si ricava totalmente, o saturando con solfato ammonico, o estraendo con etere. Il rendimento è di gr. 8,75, mentre per gr. 10 d'ossima si calcolano gr. 9.18.

Il chetocineolo inattivo si presenta in cristalli laminari di color bianco, splendenti e fonde a 42°. É assai volatile e odora leggermente, rammentando il cineolo. Si scioglie nell'acqua nella proporzione di circa 2 %, nella soluzione fisiologica, di circa 1,5 % e assai facilmente nei comuni solventi organici.

Stabile alla prova di Baeyer, si ossida tuttavia con soluzione all'1 % di permanganato potassico alla temperatura di circa 100°: si forma [1] acido cineolico e, in minor quantità, il chetolattone dell'acido omoterpenilico.

Il chetocineolo, in soluzione acquosa anche diluitissima reagisce rapidamente con l'idrossilammina, restituendo l'ossima già descritta, con la semicarbazide formando un semicarbazone in minuti cristalli bianchi e con il p. f. a 220°, di cui si fece parola nella prima nota; con cloridrato di fenilidrazina dà un *fenilidrazone*, che cristallizza da un miscuglio di acqua e alcool in aghi leggermente colorati in giallo e fonde a circa 160°:

Gr. 0,1318 di sostanza disseccata su acido solforico dettero gr. 0,3595 di CO_2 e gr. 0,1038 di H_2O. Trovato % C 74 , 38 , H 8 , 75 ; calcolato per $C_{10}H_{16}O : N_2H . C_6H_5$ C % 74 . 33 , H , 8 . 60 .

Questo composto con il tempo elimina fenilidrazina.

[1] Cusmano e Linari, l. c.

Trasformazione del cheto-cineolo in 1-8-bibromotetraidrocarvone.

Il « ponte » ossigenato del chetocineolo si dimostra stabile di fronte agli acidi minerali diluiti; difatti, con lo scopo di passare a una chetoterpina, come dal cineolo si passa alla terpina, si riscaldò lungamente il chetone a 100° con acido solforico normale, ma esso rimase inalterato.

Però il « ponte » non resiste all'azione degli acidi cloridrico e bromidrico in ambiente anidro.

Un grammo del chetone si scioglie in cc. 5 d'etere anidro e si satura la soluzione con acido bromidrico gassoso, raffreddandola con ghiaccio e sale. Poi si lascia in boccetta ben chiusa alla temperatura di circa 15° ed in capo ad un'ora si versa il liquido, che intanto si è colorato in rosso bruno, in un imbuto a rubinetto con acqua ghiacciata, per sbarazzarlo dall'acido bromidrico. Infine si mette la soluzione eterea in una capsula, lasciando evaporare il solvente sino a secchezza, il residuo, in parte allo stato cristallino, in parte allo stato fluido si stende su piastra porosa e così si possono raccogliere circa 6 dg di una sostanza in cristalli laminari, che, purificata per cristallizzazione dall'alcool, in cui è abbastanza solubile a caldo e poco a freddo, fonde a 96-97°. Contiene bromo, il quale fu dosato con il metodo di Piria. Gr. 0,1221 di essa dettero gr. 0,0622 di Br, cioè 50,88 %. Dall'insieme di questi dati la sostanza si identifica con il bibromo 1,8 tetraidro-carvone inattivo, descritto per la prima volta da O. Wallach [1].

Nelle stesse condizioni il chetocineolo reagisce assai lentamente con l'acido cloridrico: dopo alcuni giorni di contatto con questo si ritrova in gran parte inalterato e finalmente si trasforma in una sostanza clorurata, non satura.

[1] Liebig's Annalen *279*, 389 e *286*, 128.

Chetocineolo attivo.

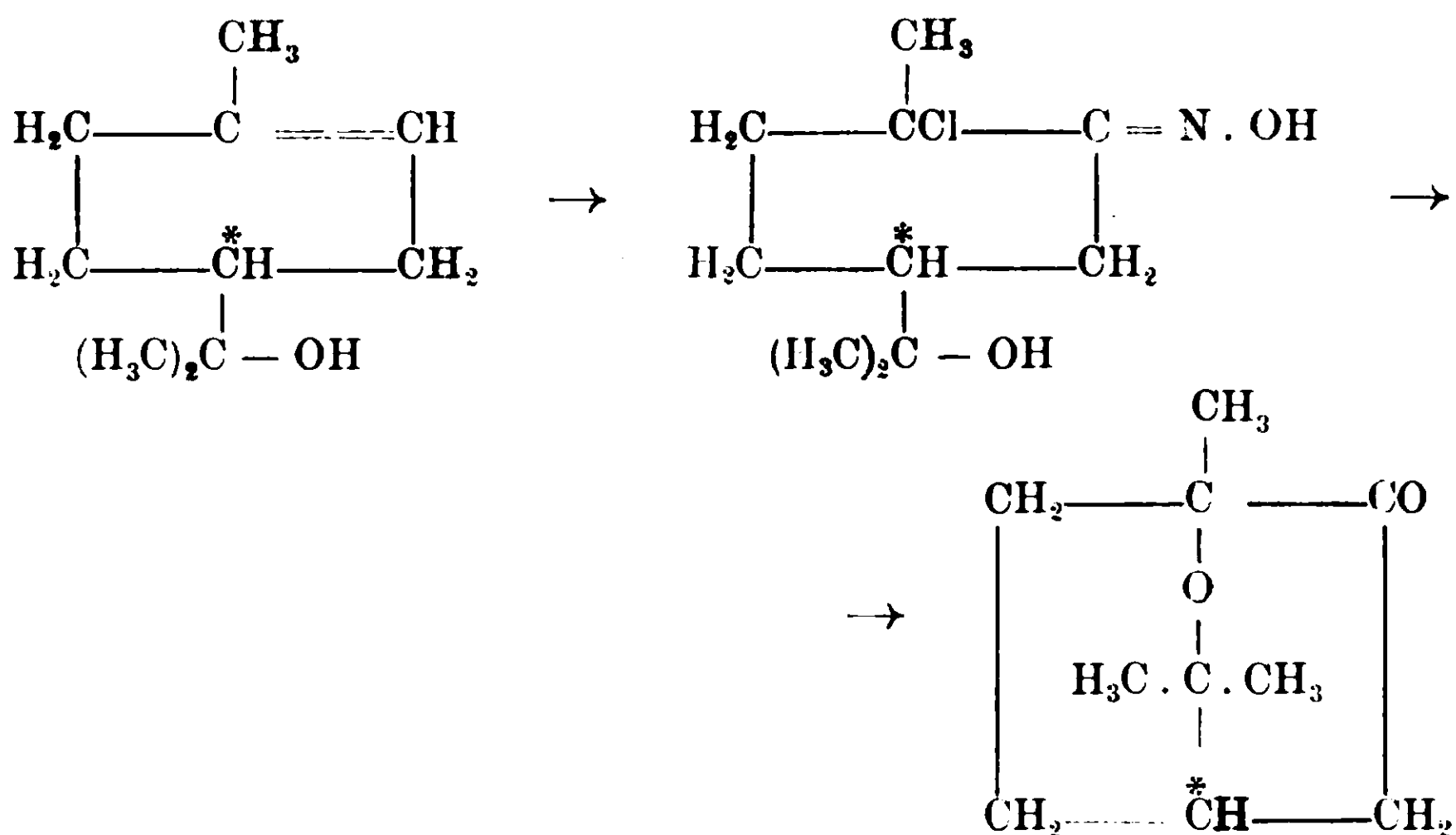
Nel corso delle esperienze sopra descritte, si è avuto occasione d'impiegare dell'α-terpineolo inattivo mescolato con alquanto terpineolo destrogiro, per preparare il nitrosocloruro, che ci è servito per la sintesi dell'ossima del chetocineolo. Di conseguenza abbiamo ottenuto quest'ultima nelle due forme inattiva ed attiva. Esse sono state separate, approfittando della minore solubilità della seconda sia nella soluzione primitiva dei vari prodotti di decomposizione dei nitrosocloruro, sia nell'alcool metilico. L'ossima attiva forma cristalli prismatici assai sviluppati e fonde a 168°. Gr. 0,1288 seccati fino a peso costante, fornirono gr. 0,3665 di CO_2 e gr 0,1517 di H_2O: trovato °/₀ C 65,88; H9.32; calcolato per $C_{10}H_{17}O_2N$. C 65,54; H 9.30.

Una soluzione al 4,72 °/₀ in alcool metilico esaminata al polarimetro in un tubo di dm. 2, alla temperatura di 11°, dette $\alpha = -1°,12$, d'onde

$$[\alpha]_D^{11°} = -11°,8$$

Dall'ossima, per mezzo del solito processo, si ricavò il chetone attivo. Forma cristalli laminari incolori, fonde a circa 30°. Una soluzione acquosa all'1,5 °/₀ esaminata in un tubo di 2 dm di lunghezza dette a 25° di temperatura $\alpha = -1,32$, ossia

$$[\alpha]_D^{25°} = -44°,0$$

Sebbene nel chetocineolo esistano due atomi di carbonio asimmetrico l'attività del nostro campione, come risulta dallo schema di sintesi:

dev'essere dovuta a uno solo di essi (segnato con l'asterisco) preesistente nell'α-terpineolo attivo, d'onde si è partiti.

Ringrazio cordialmente il dott. E. B. Barbieri del pregevole aiuto prestatomi in queste ricerche, delle quali egli si valse per la tesi di laurea presentata il 26 maggio 1915.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi Superiori, dicembre 1918.

Ricerche sul gruppo della piromorfite.

Nota di M. AMADORI.

La sintesi dei minerali fu sempre considerata di grande importanza nello studio della formazione del minerale: in questi ultimi tempi le ricerche chimico fisiche sulla sintesi dei minerali e sui prodotti ottenuti per sintesi hanno assunto speciale importanza poichè tali ricerche sono di complemento allo studio del minerale.

Infatti queste ricerche oltre l'interesse che presentano per ciò che riguarda la formazione sintetica, hanno interesse forse maggiore per lo studio che sotto numerosi altri punti di vista si viene a compiere sulla natura stessa del minerale.

Da vario tempo mi vado occupando di studi di questa natura sui minerali del tipo delle apatiti e precisamente sui minerali del gruppo della piromorfite, poichè i composti di piombo, come vedremo, meglio si prestano a tali ricerche.

I minerali del gruppo delle apatiti, come è noto, hanno una forma cristallina esagonale e una composizione secondo la formula:

$$3M_3(RO_4)_2 . MA_2$$

dove $M = Ca, Pb, Mn$; $R = P, As, V$; $A_2 = Fl_2, Cl_2, (OH)_2$; secondo alcuni autori, come sarà detto in seguito, è anche $A_2 = O, CO_3$.

La formazione per sintesi della *fluoro-* e della *cloro- piromorfite* $3Pb_3(PO_4)_2 . Pb(Fl,Cl)_2$ è stata da me trattata in due precedenti note (1), studiando in modo completo per mezzo dell'analisi termica i sistemi fluoruro-fosfato e cloruro-fosfato.

Non furono invece ancor pubblicate altre ricerche estese alla formazione per sintesi delle *fluoro-* e *cloro-mimetiti* $3Pb_3(AsO_4)_2$, $Pb(Fl,Cl)_2$ e delle *fluoro-* e *cloro-vanadiniti* $3Pb_3(VO_4)_2 . Pb(Fl, Cl)_2$, nè le ricerche sulle *miscele* tra questi vari tipi di piromorfite, di mimetite e di vanadinite, compiute allo scopo di studiare il comportamento reciproco tra i vari tipi di composti, e indirettamente la formazione per sintesi e la natura dei minerali aventi una composizione mista.

In una nota precedente (2) con lo studio termico dei sistemi tra anidride fosforica, arsenica, vanadica e ossido di piombo venne pure presa in considerazione la formazione per sintesi nella solidificazione della ossi-piromorfite, della ossi-mimetite e della ossi-vanadinite, cioè degli ossi-derivati $3Pb_3(RO_4)_2$, PbO.

Completa lo studio termico uno studio cristallografico sui prodotti ottenuti per sintesi, allo scopo di stabilire la loro identità con i minerali e di studiare le relazioni cristallografiche tra i vari tipi di composti e le loro miscele. Di questo studio venne già pubblicata (3) la parte che riguarda la piromorfite, la mimetite e le loro miscele.

(1) Rend. Accad. Lincei XXI, II, 768 (1912); XXVII. I, 143. (1918).
(2) Atti R. Istituto Veneto LXXVI, II, 419 (1916-17).
(3) Rendiconti R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere XLIX, 137 (1916).

Sono qui riferite anche le ricerche che riguardano la vanadinite e le sue miscele con la piromorfite e la mimetite.

Il complesso di queste ricerche, oltre l'interesse per lo studio della formazione e della natura dei prodotti ottenuti per sintesi e dei minerali, ha interesse anche per il contributo che porta al problema della composizione delle piromorfiti e indirettamente degli altri minerali del gruppo delle apatiti. In una memoria pubblicata su questo argomento ho portato già un contributo sperimentale con l'analisi chimica di numerosi minerali di piromorfite ([1]).

Argomento di questo lavoro è l'insieme di questi studi: in esso vengono riferite le ricerche già pubblicate, qui in parte solo riassunte, e le ricerche non ancora pubblicate: il problema è considerato nel suo complesso ed esteso ai vari punti di vista; nuove considerazioni sono state tratte, anche nella parte pubblicata, sopratutto in ciò che riguarda la composizione chimica del minerale.

Sintesi dei minerali del gruppo della piromorfite.

Le ricerche sulla formazione per sintesi di composti del tipo delle apatiti sono molto numerose e datano da lungo tempo.

In queste ricerche dapprima si ricorse ad azione di vapori o a reazioni di doppio scambio, per fusione fra un sale alcalino ed un sale di calcio.

Successivamente venne adottata la fusione diretta dei componenti ed oltre alla comune apatite di calcio, vennero ottenute fluoro-, cloro-, bromo-, iodo-apatiti di calcio, di stronzio, di bario, di piombo di cadmio ed apatiti arsenicali.

Anche la via idrotermale venne talora seguita.

Ricorderò le ricerche di Manross ([2]), Daubrée ([3]), Forchhammer ([4]), Briegleb ([5]), Sainte Claire Deville e Caron ([6]), Debray ([7]), Lechartier ([8]),

([1]) Memorie R. Accad. Lincei, Vol. X, pag. 386, 1914 (in collaborazione con E. Viterbi).

([2]) Ann. Chem. Pharm. *82*, 348 (1852).

([3]) C. R. *39*, 135 (1854).

([4]) Ann. Chem. Pharm. *90*, 77 (1854).

([5]) Ann. Chem. Pharm. *97*, 95 (1856).

([6]) C. R. *47*, 985 (1858).

([7]) C. R. *52*, 44 (1861).

([8]) C. R. *65*, 172 (1867).

Ditte [1], Weinschenk [2], Michel [3], Schulten [4], Cameron e Mc. Caughey [5], Zambonini [6], Me. Donnell e Smith [7].

A conferma delle sintesi ottenute gli autori riferiscono generalmente l'aspetto dei cristalli ottenuti confermati talora da analisi chimiche e da valori di densità. Solo in qualche caso l'identità dei cristalli artificiali con il minerale è provata da qualche misura dell'indice di rifrazione e da rare ed incomplete misure cristallografiche.

Tra queste numerose ricerche manca tuttavia uno studio completo sulla formazione per sintesi dei composti del tipo delle apatiti; come pure non sono state studiate le relazioni tra i diversi tipi di apatite, piromorfite ecc., l'equilibrio delle loro miscele e la formazione per sintesi dei minerali aventi una composizione mista.

Il problema è stato in parte affrontato da R. Nacken [8] per le apatiti propriamente dette. Egli ha compiuto ricerche sulla loro formazione per solidificazione di masse fuse studiando le coppie di sali di calcio, fluoruro-fosfato e cloruro-fosfato, riguardo al loro andamento termico e alla natura dei prodotti separantisi alla solidificazione. Egli mostrò così la formazione di cristalli di fluoro- e di cloro- apatite per solidificazione di masse fuse contenenti un eccesso di fluoruro e di cloruro confermando la sua affermazione mediante misure dell'indice di rifrazione dei cristalli di fluoroapatite artificiale che bene s'accordano con quello dei cristalli naturali. Per la elevata temperatura di fusione delle apatiti non potè studiare in modo completo termicamente le due coppie di sali ed ottenere la formazione per solidificazione di apatiti pure.

Nè a migliori risultati per lo stesso motivo potè giungere H. Winter [9] nello studio termico di fluoro- e di cloro- apatiti di bario e di stronzio.

(1) C. R. *94*, 1592 (1882); *96*, 575, 846 1226 (1883).
(2) Zeit. f. Kryst. *17*, 489 (1890).
(3) Bull. Soc. Min. 10, 133 (1887).
(4) Boll. Soc. Chim. *3*, I, 472 (1889); Bull. Soc. Min. *23*, 7, (1900).
(5) Journ. of phys. Chem. *15*, 463 (1911).
(6) Rivista miner. e cristall. ital. *45-46*, 100 (1915).
(7) Amer. J. Sci. *42*, 139 (1916).
(8) C. B. f. Min. Geol. u. Pat. 1912, 545.
(9) Inaugural Dissertation, 1913.

Le ricerche con i sali di piombo da me intraprese condussero invece i risultati soddisfacenti [1].

I. — Ricerche termiche.

Nello studio termico di sistemi tra anidride fosforica, arsenica, vanadica ed ossido di piombo (l. c.) ho stabilito la formazione degli ortosali per solidificazione delle masse fuse: essi sono stabili a fusione e solidificano a 1014° l'ortofosfato, a 1042° l'ortoarseniato, a 952° l'ortovanadato.

Le temperature di solidificazione del fluoruro e del cloruro risultarono rispettivamente a 820° e a 494°.

Le miscele vennero fuse in forno a resistenza di nichel, adoperando complessivamente 20 grammi di sostanza; il termoelemento platino-platinòrodio veniva immerso direttamente nella massa fusa; le temperature venivano lette direttamente su galvanometro Siemens ed Halske.

La fusione delle miscele contenenti il fluoruro venne fatta in crogiolo di platino. Per le miscele contenenti il cloruro, data la volatilità di questo sale in recipiente aperto vennero impiegate provette di porcellana che meglio si prestano per la loro forma stretta ed alta, poichè la volatilizzazione è minore e il cloruro che sublima si condensa liquido nelle parti alte della provetta per ricadere nella massa; la volatilità del cloruro è assai diminuita nelle miscele in cui è totalmente legato all'altro sale come composto, così che nelle miscele contenenti insieme i fluoro- ed i cloro- composti può essere adoperato il crogiolo di platino senza perdite dannose.

[1] Nel N. J. f. Miner. **1914**, I, pag. **205** ho visto fatto cenno di un lavoro di W. Eissner (Dissertation, Lipsia, **1913**) sul dimorfismo della piromorfite, della mimetite e della vanadinite e sulla loro preparazione artificiale. Ho cercato in vari modi di avere la pubblicazione originale dell'Eissner, ma date le speciali condizioni internazionali non mi fu possibile procurarla. Non posso per ciò fare alcuna considerazione sul lavoro di Eissner, non essendo sufficienti i referata di cui ho avuto visione.

1. — Sintesi di piromorfiti, di mimetiti e di vanadiniti.

Le ricerche riguardano la formazione delle piromorfiti, mimetiti e vanadiniti, nei fluoro, cloro, e ossi-derivati, studiando le coppie del fosfato, arseniato e vanadato (orto) di piombo con il fluoruro, cloruro ed ossido di piombo.

Per maggior confronto tra le varie coppie anche i sistemi con l'ossido sono riferiti ai percento in ossido ed in sale « orto ».

Non si possono naturalmente compiere ricerche termiche sulla formazione degli idrossi — e dei carbo-derivati, poichè questi composti non si prestano a tali ricerche.

Sistema fluoruro-fosfato.

Il fluoruro ed il fosfato formano un composto caratterizzato da un massimo nella curva di cristallizzazione delle miscele: esso ha la composizione $3Pb_3(PO_4)_2 . PbFl_2$, solidifica a 1098°, e corrisponde nella composizione alla *fluoropiromorfite.*

Con i componenti il composto si separa in miscugli eutettici, che si estendono dal fluoruro e dal fosfato fino alla concentrazione del composto: si può quindi ritenere nulla o assai piccola la miscibilità del composto con i componenti.

Nessuna trasformazione del composto si osservò nel raffreddamento.

TABELLA 1. — $Pb_3(PO_4)_2$ — $PbFl_2$.

$^0/_0$ in peso $Pb_3(PO_4)_2$	$^0/_0$ molecolare $Pb_3(PO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	820°	—	—
7.80	2.5	774	698	50"
14.82	5	746	698	90
21.14	7.5	—	698	150
26.86	10	742	698	120
36 85	15	800	698	100
45.25	20	846	698	90
58.08	30	922	698	70
63.52	35	946	698	60
76.80	50	1032	695	40
83.22	60	1072	694	30
86.20	65	1084	690	20
88.54	70	1092	686	10
90.85	75	1098	—	—
92.83	80	1094	1000	30
94.83	85	1080	1004	70
96.75	90	1058	1004	100
98.40	95	1032	1004	140
100	100	1014	—	—

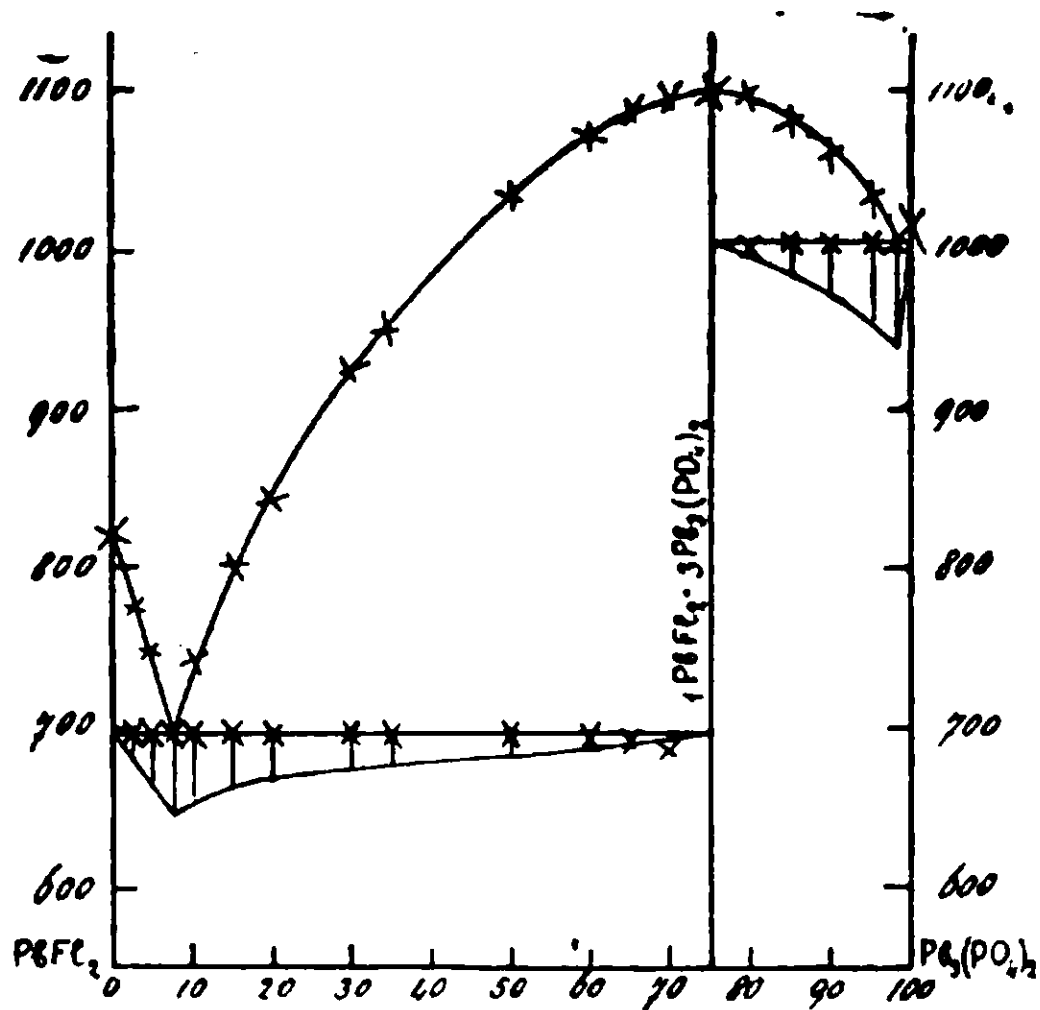



FIG. 1.

Sistema fluoruro-arseniato.

Si forma il composto stabile a fusione $3\, Pb_3(As\, O_4)_2 \,.\, Pb\, Fl_2$, *fluoromimetite :* la sua temperatura di solidificazione è 1042°.

É evidente per le varie miscele il deposito eutettico tra fluoromimetite e componenti.

TABELLA 2. — $Pb_3(AsO_4)_2$ — $PbFl_2$.

°/₀ in peso $Pb_3(AsO_4)_2$	°/₀ molecolare $Pb_3(AsO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	820°	—	—
10	2.94	776	674°	60'
20	6.38	716	674	100
30	10.46	?	675	140
50	21.42	812	674	90
65	33.60	900	672	60
78.58	50.00	982	668	50
85	60.70	1014	668	40
89	68.82	1038	664	20
91.67	75.00	1042	—	—
94	81.02	1036	1012	50
95	83.82	1034	1018	120
97	89.81	—	1018	180
98.5	94.72	1028	1018	110
100	100	1042	—	—

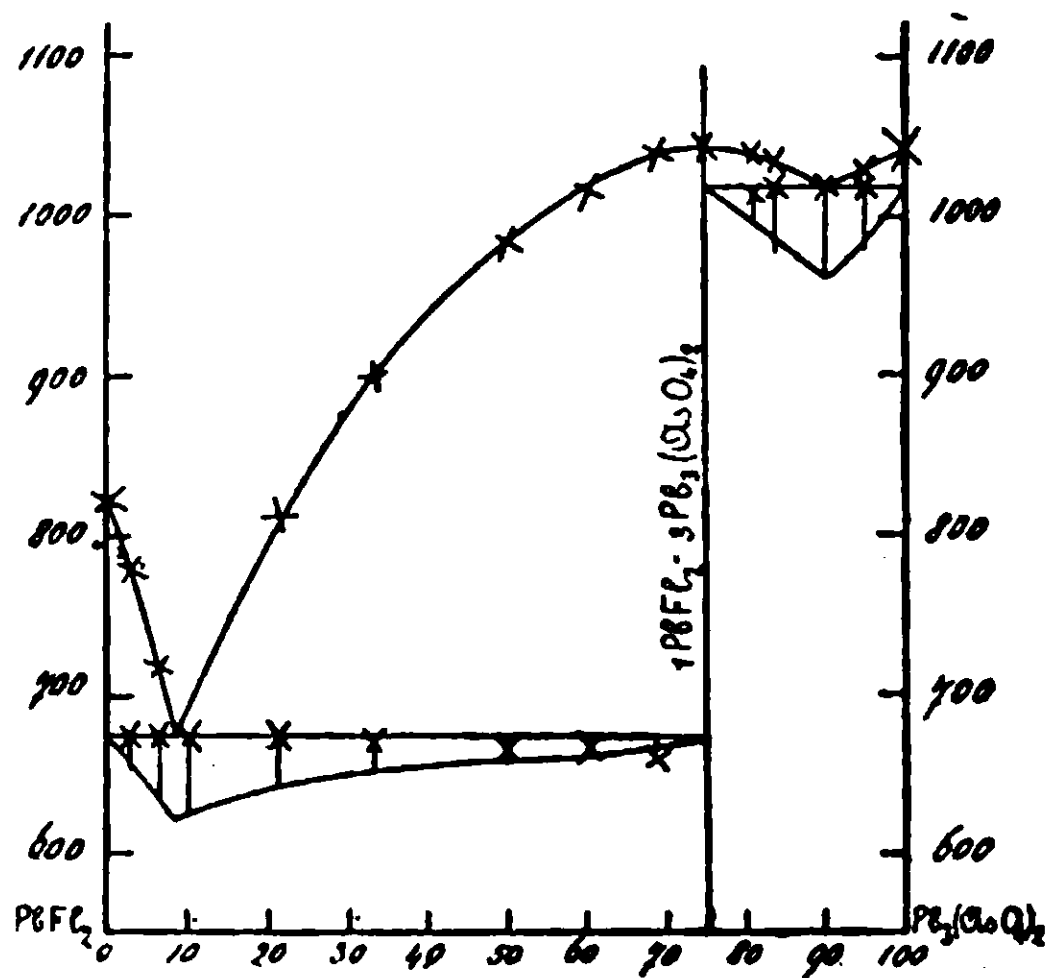



FIG. 2.

Sistema fluoruro-vanadato.

Si forma il composto stabile a fusione $3\,Pb_3(VO_4)_2 \,.\, Pb\,Fl_2$, *fluorovanadinite,* che solidifica a 916°.

Con i componenti dà depositi eutettici.

TABELLA 3. — $Pb_3(VO_4)_2$ — $PbFl_2$.

% in peso $Pb_3(VO_4)_2$	% molecolare $Pb_3(VO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	820°	—	—
10	3.08	768	658°	60"
20	6.70	712	662	80
26	9.18	—	662	150
40	16.10	700	662	130
60	30.15	798	662	100
70	40.18	846	660	80
80	53.52	888	660	50
86	63.88	908	658	40
89	69.98	914	655	20
91.25	75.00	916	—	—
92.5	78.02	915	910	90
94	81.84	—	912	180
95	84.55	918	912	130
97	90.30	928	910	60
99	96.60	942	910	30
100	100	952	—	—

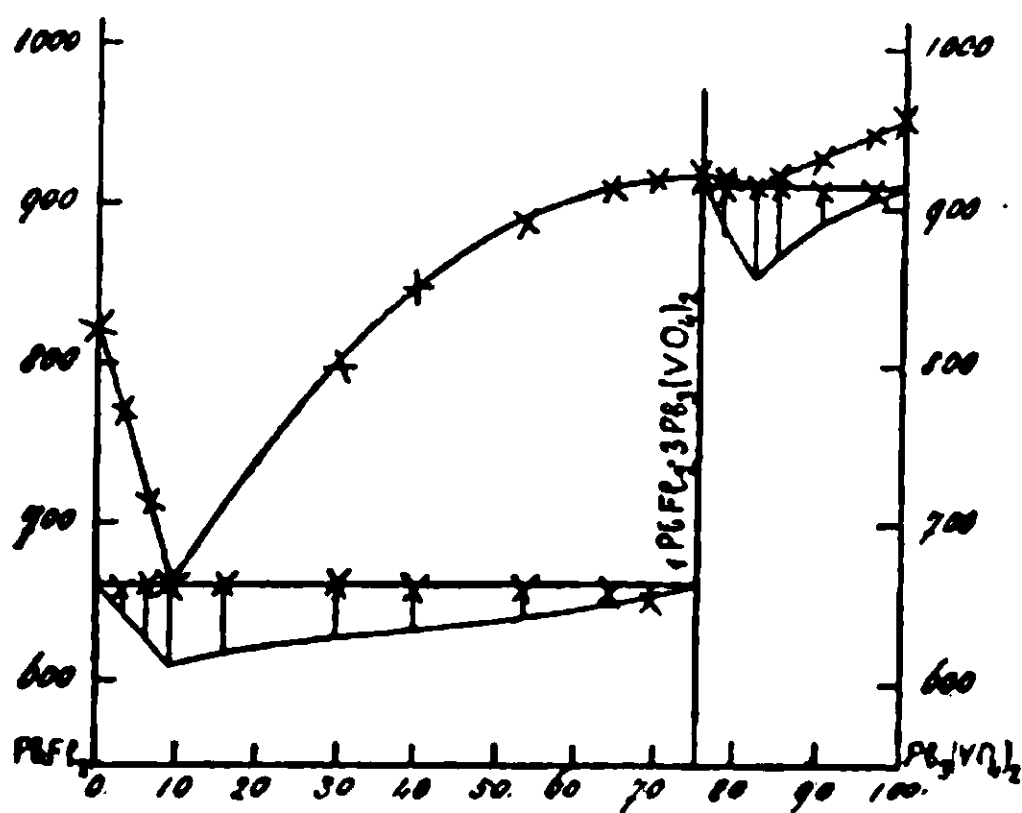



FIG. 3.

Sistema cloruro-fosfato.

Anche il cloruro ed il fosfato formano un composto caratterizzato da un massimo nella curva di cristallizzazione delle miscele: la sua composizione è $3\,Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$: solidifica a 1156° e corrisponde nella composizione alla *cloropiromorfite* che si trova in natura come minerale.

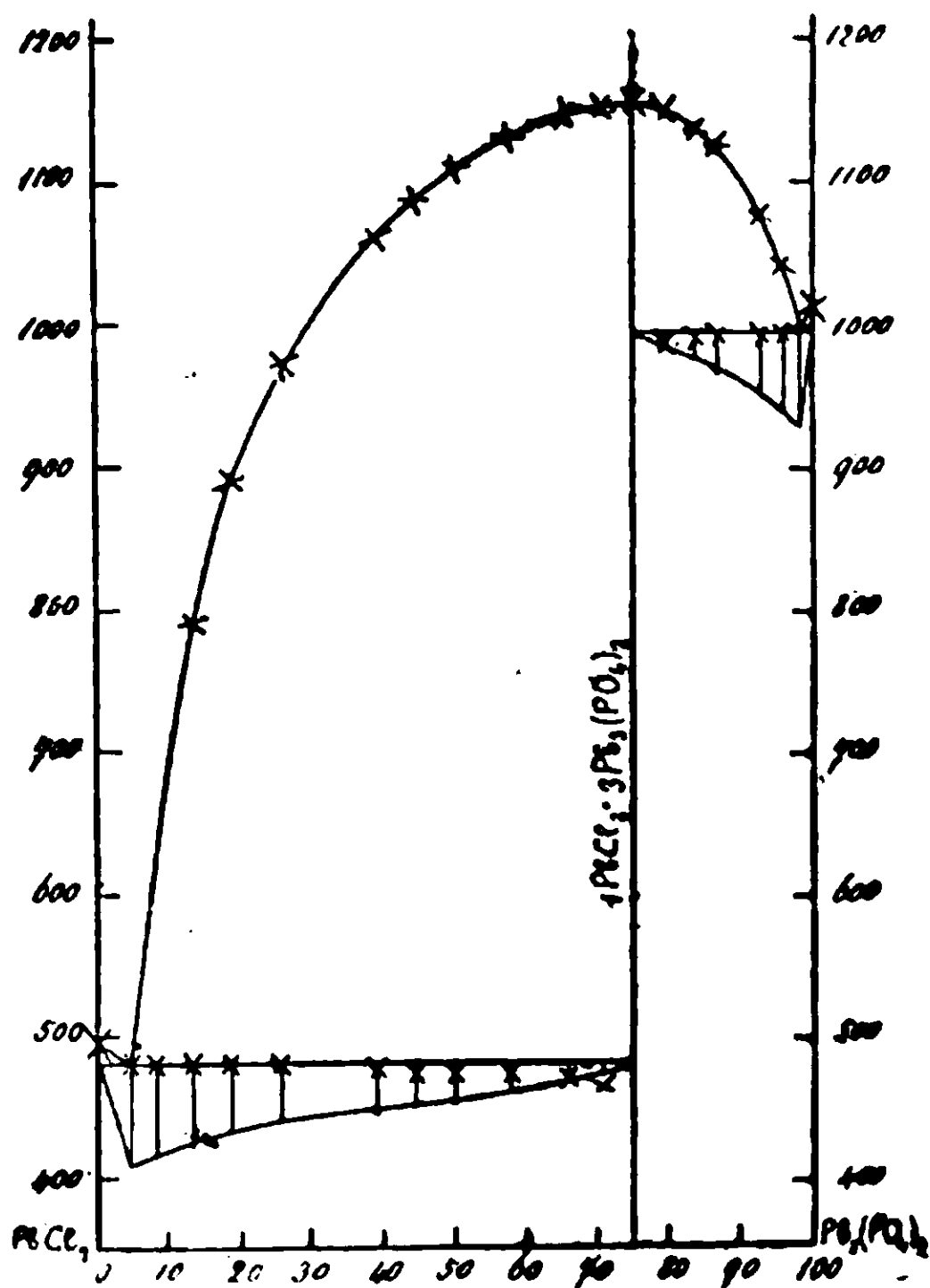
Con i componenti il composto si separa in miscugli eutettici che si rendono manifesti nelle varie miscele studiate: è quindi nulla o assai limitata la loro reciproca miscibilità.

Nessuna trasformazione del composto risultò nel raffreddamento.

Anche il minerale piromorfite non mostra termicamente alcuna trasformazione: ho infatti seguito l'andamento termico nel riscaldamento da 200° a 900° e nel successivo raffreddamento, per 60 grammi di minerale piromorfite finemente polverizzato tenendovi immersa la pila termoelettrica, senza notare alcuna irregolarità termica.

Secondo Eissner (l. c.) la cloropiromorfite fonde a 1103° e subisce una trasformazione a 670°.

TABELLA 4. — $Pb_3(PO_4)_2$ — $PbCl_2$.

°/₀ in peso $Pb_3(PO_4)_2$	°/₀ molecolare $Pb_3(PO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	494°	—	—
12	4.44	—	480°	220"
20	7.84	?	480	190
30	12.81	792	480	170
40	18.48	890	480	140
50	25.55	974	480	120
65	38.90	1062	478	110
70	44.44	1090	475	90
74.48	50.00	1110	474	80
80	57.63	1130	474	50
85	65.84	1145	470	20
87.5	70.42	1150	468	10
89.74	75.00	1156	—	—
92	79.77	1150	986	30
94	84.31	1135	990	50
95	86.68	1126	994	90
97.5	93.05	1074	994	130
98.5	95.75	1040	996	160
100	100	1014	—	—

Sistema cloruro-arseniato.

Si forma il composto stabile a fusione $3\,Pb_3(AsO_4)_2 \, . \, PbCl_2$, *cloromimetite*, che solidifica a 1140°: in natura si trova il corrispondente minerale.

Con i componenti dà depositi eutettici.

Non si ha alcun accenno di trasformazione del composto nel raffreddamento.

Secondo Eissner (l. c.) la cloromimetite fonde a 1079° e subisce una trasformazione a 395°.

TABELLA 5. — $Pb_3(AsO_4)_2$ — $PbCl_2$.

$^0/_0$ in peso $Pb_3(AsO_4)_2$	$^0/_0$ molecolare $Pb_3(AsO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	494°	—	—
10	3.47	—	478°	210'
20	7.48	?	478	180
30	12.18	738	478	170
40	17.74	808	478	140
50	24.44	898	478	120
65	36.47	990	476	90
76.39	50.00	1066	474	70
80	55.29	1088	474	50
85	63.66	1120	470	30
88	69.40	1132	468	20
90.66	75.00	1140	—	—
92.5	79.22	1134	1040	60
95	86.01	1118	1040	90
97.5	92.67	1096	1040	140
99	96.97	1064	1040	170
100	100	1042	—	—

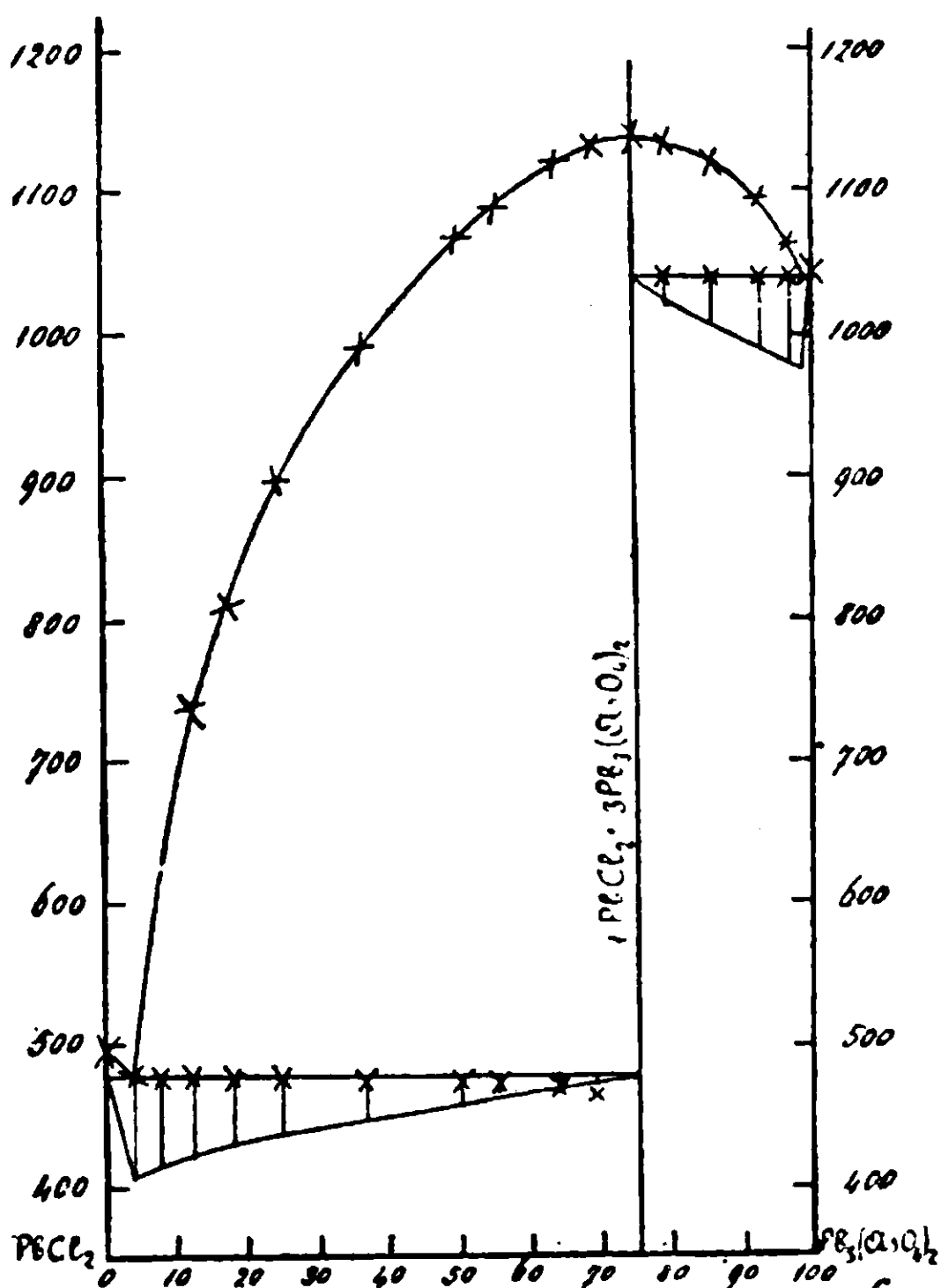



FIG. 5.

Sistema cloruro-vanadato.

Si forma il composto stabile a fusione 3 $Pb_3(VO_4)_2 . PbCl_2$, *cloro-vanadinite* che solidifica a 990°; in natura si trova il minerale corrispondente.

Con i componenti dà depositi eutettici.

Non si ha alcun accenno di trasformazione del composto nel raffreddamento.

Secondo Eissner (l. c.) la clorovanadinite fonde a 976° e subisce una trasformazione a 710°.

TABELLA 6. — $Pb_3(VO_4)_2$ — $PbCl_2$.

% in peso $Pb_3(VO_4)_2$	% molecolare $Pb_3(VO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	494°	—	—
10	3.49	—	468	210'
20	7.53	?	468	180
30	12.27	672	468	150
50	24.62	820	468	110
65	37.73	896	468	90
75	49.48	954	465	70
84	63.15	980	462	40
87	68.23	986	458	20
90.19	75.00	990	—	—
92	78.97	984	910	30
94	83.64	975	912	50
95	86.11	966	912	90
96	88.68	950	912	110
98	94.12	—	912	130
99	96.93	932	912	60
100	100	952	—	—

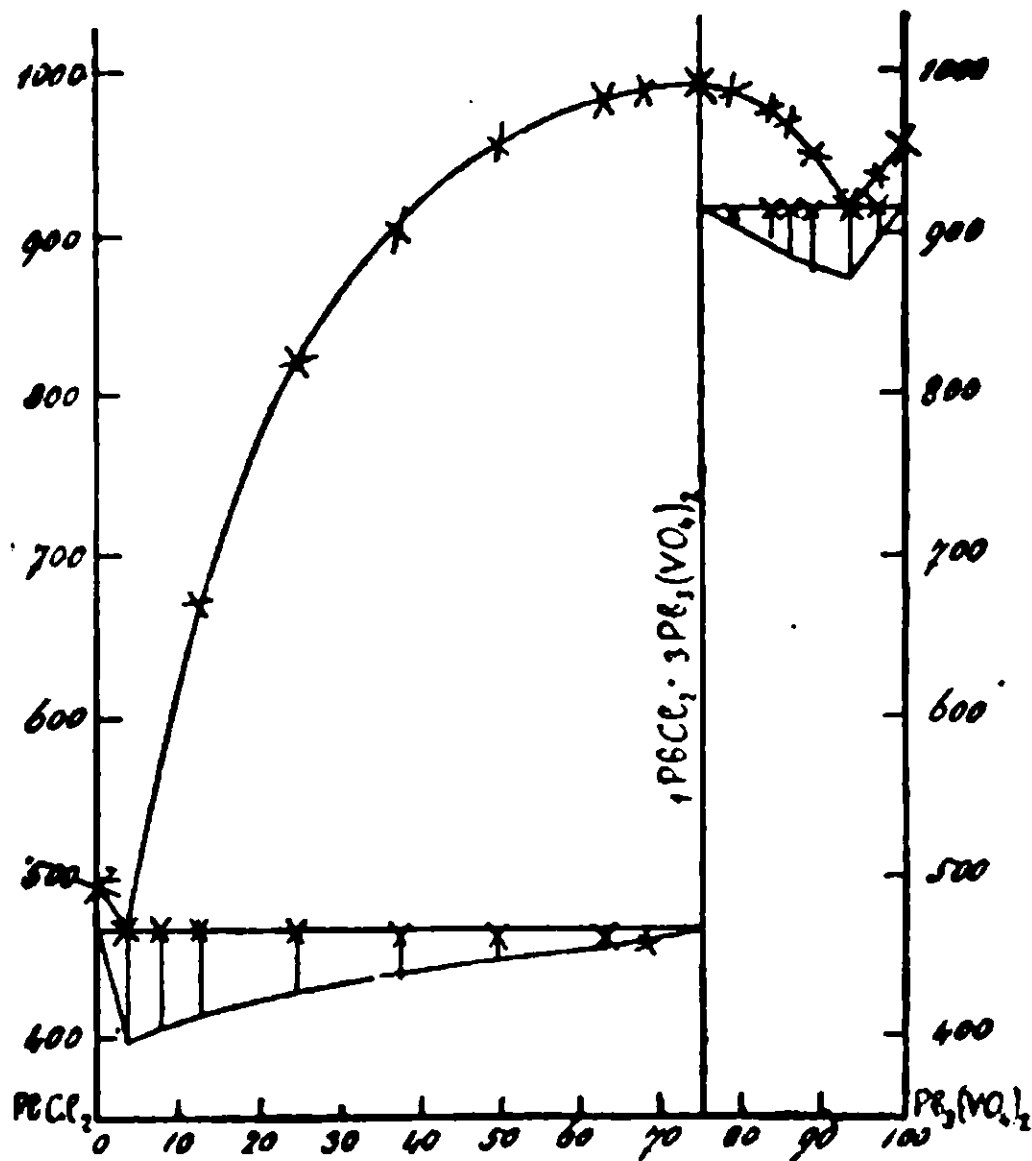



FIG. 6.

Sistema ossido-fosfato.

Si formano due composti stabili entrambi a fusione: L'uno a 16,66 $^0/_0$ mol. $Pb_3(PO_4)_2$ = 1 $Pb_3(PO_4)_2$. 5 PbO (corr. a 1 P_2O_5 . 8 PbO = fosfato ottopiombico): l'altro a 50 $^0/_0$ mol. = 1 $Pb_3(PO_4)_2$. 1 PbO (corr. a 1 P_2O_5 . 4 PbO = fosfato tetrapiombico). Il primo solidifica a 860^0; il secondo solidifica a 980^0 e subisce una trasformazione a 256^0.

Nessun indizio si ha di formazione di composto a 75 $^0/_0$ mol. $Pb_3(PO_4)_2$ = 3 $Pb_3(PO_4)_2$. PbO (corr. a 3 P_2O_5 . 10 PbO): tale composto corrisponderebbe alla ossipiromorfite. La sua formazione non risulta nè nella solidificazione, nè seguendo il raffreddamento fino a 200^0 di miscele solide di composizione corrispondente.

TABELLA 7. — $Pb_3(PO_4)_2$ — PbO.

°/₀ in peso $Pb_3(PO_4)_2$	°/₀ molecolare $Pb_3(PO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	890°	—	—
7.08	2.05	875	810	60'
13.25	4.01	860	814	90
25.69	8.67	—	820	120
32.26	11.58	842	820	90
37.96	14.40	854	814	30
42.02	16.66	860	—	—
45.96	18.94	852	838	40
52.18	23.11	—	840	110
56.18	26.07	888	840	90
59.95	29.14	916	840	80
66.00	34.86	938	840	50
73·53	43.27	972	836	20
78.50	50.00	980	—	—
81,41	54.62	976	966	40
86.09	68.00	974	970	70
87.92	66.66	—	970	100
91.63	75.00	980	970	60
94.20	81·76	990	966	50
95.34	84.95	998	966	20
100	100	1014	—	—

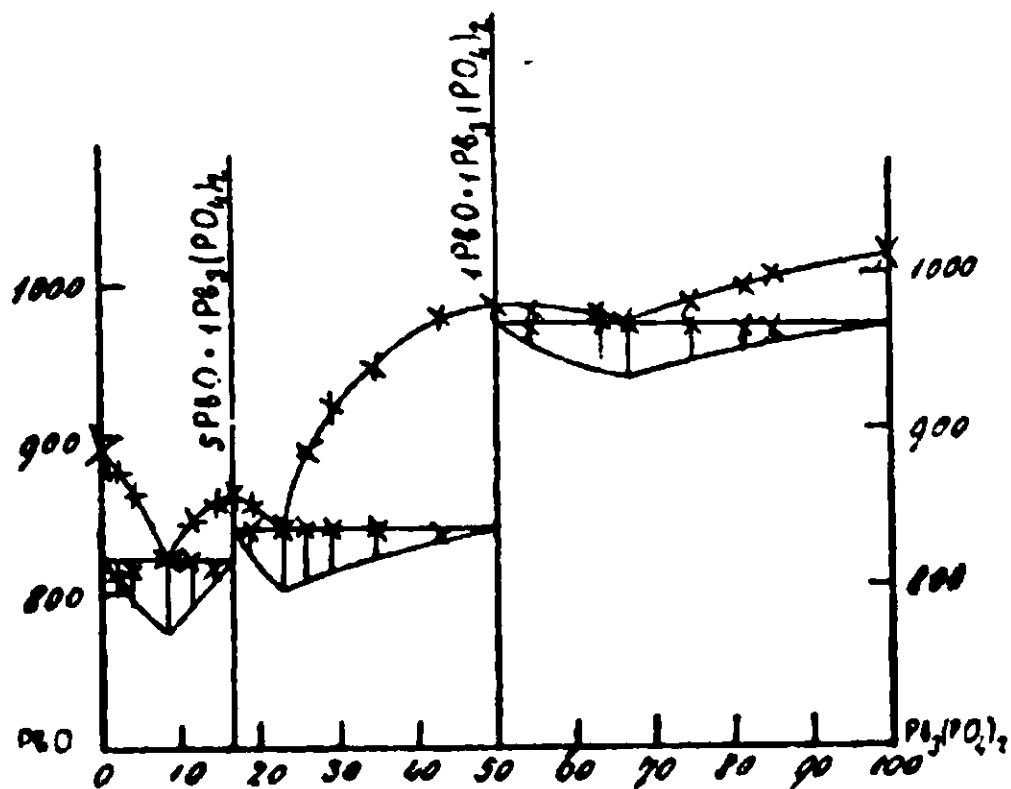



FIG. 7.

Sistema ossido-arseniato.

Si forma il composto a 16,66 % mol. $Pb_3(AsO_4)_2$ = 1 $Pb_3(AsO_4)_2$. 5 PbO (corr. a 1 As_2O_5 . 8 PbO = arseniato ottopiombico): esso è stabile a fusione e solidifica a 862°. Altro composto, instabile a fusione, si forma con sviluppo di calore nèlla solidificazione a 834°: esso corrisponde probabilmente al composto a 50 % mol. = 1 $Pb_3(AsO_4)_2$. 1 PbO (corr. a 1 As_2O_5 . 4 PbO = arseniato tetrapiombico).

Manca alcun indizio di formazione del composto a 75 % mol. $Pb_3(AsO_4)_2$ = 3 $Pb_3(AsO_4)_2$. PbO (corr. a 3 As_2O_5 . 10 PbO): tale composto corrisponderebbe alla ossimimetite; esso non risulta nè nella solidificazione, nè nel raffreddamento successivo.

TABELLA 8. — $Pb_3(AsO_4)_2$ — PbO.

$^0/_0$ in peso $Pb_3(AsO_4)_2$	$^0/_0$ molecolare $Pb_3(AsO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico		Equilibrio invariante	
			Temperat.	Durata per 25 grammi	Temperat.	Durata per 25 grammi
0	0	890°	—	—	—	—
6.64	1.73	860	798°	50'	—	—
14.85	4.13	828	802	110	—	—
19.93	5.81	—	804	150	—	—
26.18	8.07	825	804	120	—	—
33.21	10.98	842	804	80	—	—
39.85	14.14	854	800	40	—	—
44.62	16.66	862	—	—	—	—
52.36	21.44	848	815	60	—	—
59.78	26.94	830	815	130	—	—
66.43	32.91	—	815	130	—	—
73.07	40.18	874	813	130	834	10
77.06	45.40	900	810	100	834	40
80.10	50.00	937	810	70	834	50
85.02	58.84	968	810	60	834	40
88.54	65.75	992	806	50	834	30
94.32	80.47	1030	806	30	834	30
96.44	87.00	1035	805	20	834	20
100	100	1042	—	—	—	—

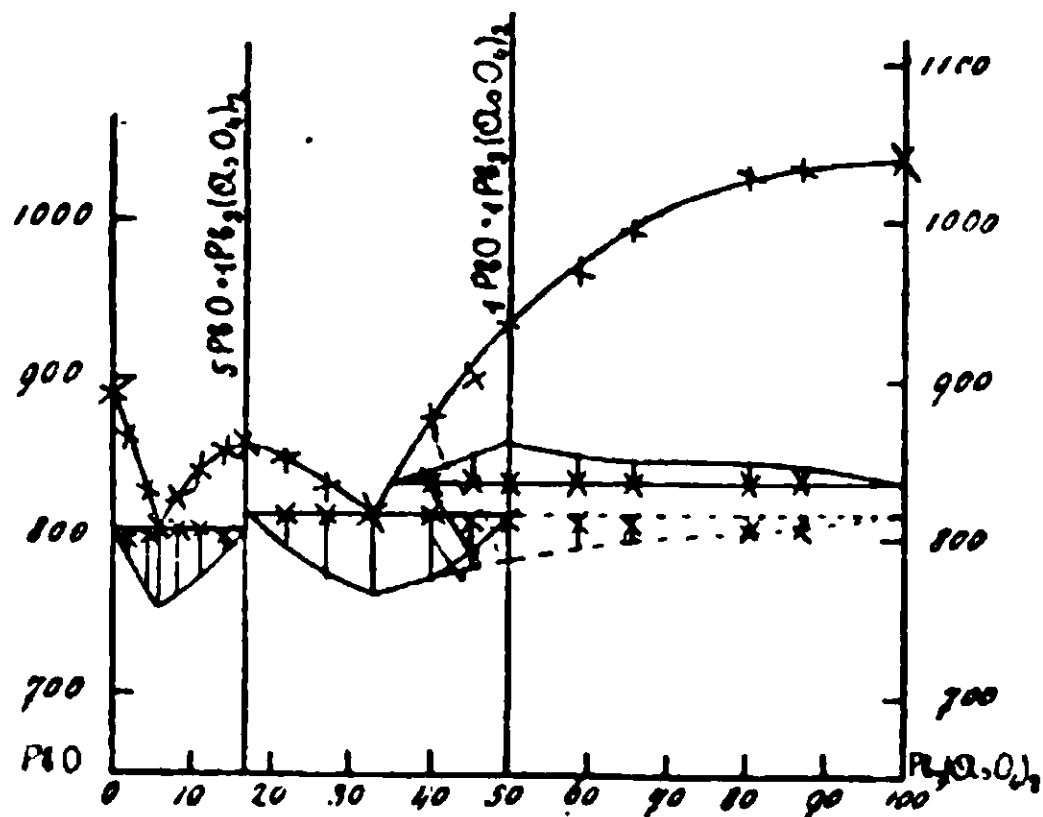



FIG. 8.

Sistema ossido-vanadato.

Si forma il composto a 16,66 % mol. $Pb_3(VO_4)_2$ = 1 $Pb_3(VO_4)_2$. 5 PbO (corr. a 1 V_2O_5 . 8 PbO = vanadato ottopiombico), stabile a fusione che solidifica a 794°. Non si ha accenno di formazione del composto a 50 % mol.

Manca pure alcun indizio di formazione del composto a 75 % mol. $Pb_3(VO_4)_2$ = 3 $Pb_3(VO_4)_2$. PbO (corr. a 3 V_2O_5 . 10 PbO): tale composto corrisponderebbe alla ossivanadinite; esso non risulta nè nella solidificazione, nè nel raffreddamento successivo.

TABELLA 9. — $Pb_3(VO_4)_2$ — PbO.

$^0/_0$ in peso $Pb_3(VO_4)_2$	$^0/_0$ molecolare $Pb_3(VO_4)_2$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 25 grammi
0	0	890°	—	—
14.00	4.08	838	758°	70'
23.33	7.37	800	760	120
32.66	11.35	775	760	100
37.33	13.48	788	755	30
43.32	16.66	794	—	—
46.66	18.62	790	750	20
56.00	24.98	770	755	120
69.99	37.92	820	754	140
79.23	50.00	886	750	100
83.99	57.86	906	748	90
90.99	71.75	936	746	40
95.00	83.34	946	746	30
100	100	952	—	—

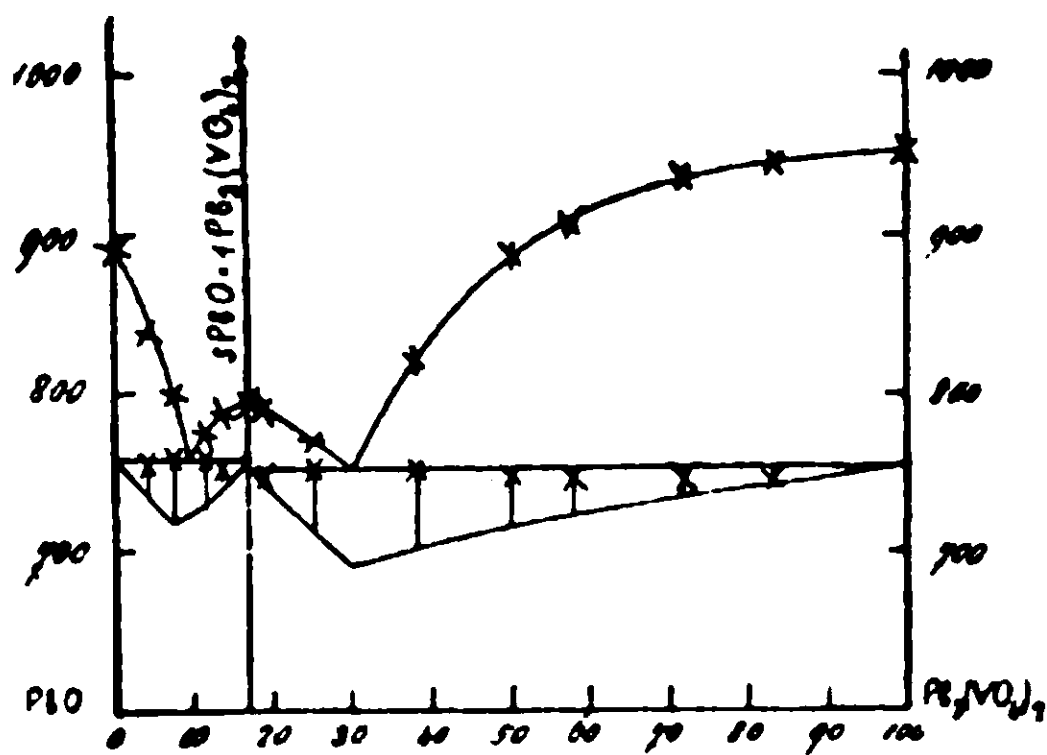



FIG. 9.

Riassumendo :

Il fosfato, l'arseniato ed il vanadato di piombo con il fluoruro e con il cloruro formano il composto $3\ Pb_3(RO_4)_2 . Pb\ A_2$: esso è stabile a fusione e corrisponde nella composizione ai composti del tipo delle piromorfiti :

fluoropiromorfite	$3\ Pb_3(PO_4)_2 . Pb\ Fl_2$	che solidifica a	1098°
fiuoromimetite	$3\ Pb_3(AsO_4)_2 . Pb\ Fl_2$	»	1042
fluorovanadinite	$3\ Pb_3(VO_4)_2 . Pb\ Fl_2$	»	916
cloropiromorfite	$3\ Pb_3(PO_4)_2 . Pb\ Cl_2$	»	1156
cloromimetile	$3\ Pb_3(AsO_4)_2 . Pb\ Cl_2$	»	1140
clorovanadinite	$3\ Pb_3(VO_4)_2 . Pb\ Cl_2$	»	990

Con i componenti il composto dà miscele eutettiche.

Assai diverso comportamento hanno il fosfato, l'arseniato e il vanadato di piombo con l'ossido.

Non si ha alcun accenno di formazione dell'analogo composto $3\ Pb_3(RO_4)_2 . PbO$, nè nella solidificazione, nè nel raffreddamento successivo delle miscele. Si formano invece composti di tipo diverso. Per tutti i tre sali si forma infatti il composto $1\ Pb_3(RO_4)_2 . 5\ PbO$, stabile a fusione. Il fosfato forma anche il composto $Pb_3(RO_4)_2 . PbO$, stabile a fusione: l'arseniato forma lo stesso composto decomponibile prima della fusione; il vanadato non forma tale composto.

La formazione dell'ossipiromorfite, dell'ossimimetite e dell'ossivanadinite non risulta quindi nelle esperienze termiche. Non può escludersi che tale composto possa realmente esistere e formarsi in altre condizioni. Tuttavia se si considera anche l'andamento del tutto diverso dei sistemi con il fluoruro e con il cloruro, da quelli con l'ossido, si può affermare che se tali composti ossiderivati esistono, differiscono, almeno in parte, nei caratteri generali dai fluoro e cloroderivati.

2. — L'isomorfismo dei fluoro-derivati con i cloro-derivati.

I minerali di piombo sono costituiti di cloroderivati ; non sono noti fluoroderivati puri, e mancano anche esempi di piromorfite, di

mimetite e di vanadinite in cui il cloruro sia parzialmente sostituito dal fluoruro formando minerali misti di fluoro- e di cloro-derivati.

Ciò si ha invece per i minerali di calcio. Sono noti infatti minerali di calcio costituiti di puro fluorofosfato e minerali costituiti di puro clorofosfato; sono note inoltre numerose apatiti miste costituite da fluoruro e da cloruro presenti in rapporti assai vari.

Questa reciproca sostituzione di fluoro e cloro nel minerale trova spiegazione nell'isomorfismo perfetto che esiste tra questi fluoro- e cloro- derivati.

Questo isomorfismo non si riscontra nei semplici fluoruri e cloruri, essi infatti non sono isomorfi. Le ricerche termiche di R. Nacken (1) mostrano la formazione di miscela eutettica fra fluoruro e cloruro di calcio, quelle di C. Sandonnini (2) mostrano la formazione di composti tra fluoruro e cloruro di piombo.

In questi sali doppi, in cui fluoro e cloro costituiscono una piccolissima parte della molecola complessa, si giunge a un completo isomorfismo tra fluoro- e cloro-derivati e alla possibilità di una completa sostituzione tra fluoro e cloro, come si riscontra nei minerali di calcio, senza che la forma cristallina subisca modificazioni, tranne lieve cambiamento nel valore del rapporto parametrico.

Era quindi interessante lo studio di questo isomorfismo mediante la ricerca termica.

Lo studio di cristallizzazione di miscele di fluoro-derivati con cloro-derivati mostra che la solidificazione delle miscele avviene a temperatura intermedie a quelle dei componenti in un intervallo di temperatura assai limitato, senza alcun accenno a deposito eutettico.

Riporto nelle tabelle i valori delle temperature di cristallizzazione delle varie miscele: è inutile riprodurre i diagrammi di stato relativi che, come è evidente, sono costituiti di una curva continua che unisce le temperature di cristallizzazione dei composti puri.

La ricerca termica conferma adunque la miscibilità reciproca e l'isomorfismo fra fluoro-derivati e cloro-derivati.

(1) C. B. f. Min. Geol. Pal. *1912*, 545.
(2) Rend. Acc. Lincei, XX, I, 172, (1911).

TABELLA 10. — *Fluoropiromorfite-Cloropiromorfite.*

% in peso cloropiromorfite	Temperatura di cristallizzazione
0	1098°
20	1108
50	1126
80	1144
100	1156

TABELLA 11. — *Fluoromimetite-Cloromimetite.*

% in peso cloromimetite	Temperatura di cristallizzazione
0	1042°
10	1060
30	1087
50	1107
80	1128
100	1140

TABELLA 12. — *Fluorovanadinite-Clorovanadinite.*

% in peso clorovanadinite	Temperatura di cristallizzazione
0	916°
25	942
50	964
75	978
100	990

3. — L'isomorfismo tra fosfati, arseniati e vanadati.

L'isomorfismo tra fosfati ed arseniati è noto da lungo tempo e costituisce il classico esempio di Mitscherlich: esso risulta dalle loro forme cristalline e dalla formazione di cristalli misti per cristallizzazione di soluzioni acquose.

Non mi consta invece che sia stato provato con esperienze di miscibilità l'isomorfismo dei fosfati e degli arseniati con i vanadati: In nessun caso inoltre è stato studiato l'isomorfismo tra fosfati, arseniati e vanadati anidri ad alta temperatura.

Mi è parso quindi utile studiare termicamente le miscele dei composti di piombo.

L'aspetto delle masse solide che si separano nella cristallizzazione delle masse fuse è per le miscele, come per i componenti, di lamine splendenti facilmente sfaldabili: solo per rapido raffreddamento le masse solidificano in cristallini.

La solidificazione delle miscele avviene in un intervallo di temperatura assai limitato, senza accenno a deposito eutettico: le temperature di cristallizzazione sono intermedie a quelle di cristallizzazione dei componenti, come risulta dalle tabelle dei valori di temperatura. La miscibilità fra le tre coppie di sali è completa e il complesso di fenomeni termici mostra il completo isomorfismo tra fosfati, arseniati e vanadati.

TABELLA 13. — *Fosfato-Arseniato.*

°/₀ in peso arseniato	Temperatura di cristallizzazione
0	1014°
25	1020
50	1028
75	1035
100	1042

TABELLA 14. — *Arseniato-Vanadato.*

°/₀ in peso vanadato	Temperatura di cristallizzazione
0	1042°
25	1018
50	994
75	968
90	960
100	952

TABELLA 15. — *Fosfato-Vanadato.*

°/₀ in peso vanadato	Temperaturura di cristallizzazione
0	1014°
25	996
50	980
85	962
100	952

4. — L'isomorfismo tra piromorfite, mimetite e vanadinite.

Nei minerali di piombo non di rado si ha una sostituzione tra i vari radicali acidi cosicchè si hanno minerali costituiti insieme di clorofosfato, cloroarseniato e clorovanadato, cioè minerali misti di piromorfite, mimetite e vanadinite.

Pnre sulla natura di questi minerali ho eseguito ricerche termiche studiando coppie di piromorfiti, mimetiti e vanadiniti, sia nei loro derivati fluorurati, che nei derivati clorurati.

La solidificazione delle miscele avviene completa in un intervallo di temperatura assai limitato; le temperature di cristallizzazione sono intermedie alle temperature di cristallizzazione dei componenti.

Dalle ricerche termiche è evidente l'isomorfismo e la completa miscibilità tra fiuoropiromorfite, fluoromimetite e fluorovanadinite e tra cloropiromorfite, cloromimetite e clorovanadinite.

TABELLA 16. — *Fluoropiromorfite-Fluoromimetite.*

% in peso fluoromimetite	Temperatura di cristallizzazione
0	1098°
10	1092
25	1086
50	1092
75	1058
90	1050
100	1042

TABELLA 17. — *Fluoromimetite-Fluorovanadinite.*

% in peso fluorovanadinite	Temperatura di cristallizzazione
0	1042°
25	1008
50	978
75	944
100	916

TABELLA 18. — *Fluoropiromorfite-Fluorovanadinite.*

% in peso fluorovanadinite	Temperatura di cristallizzazione
0	1098°
25	1052
50	1012
75	960
90	935
100	916

TABELLA 19. — *Cloropiromorfite-Cloromimetite.*

% in peso cloromimetite	Temperatura di cristallizzazione
0	1156°
30	1152
50	1150
80	1145
100	1140

TABELLA 20. — *Cloromimetite-Clorovanadinite.*

% in peso clorovanadinite	Temperatura di cristallizzazione
0	1140°
20	1096
50	1062
80	1010
100	990

TABELLA 21. — *Cloropiromorfite-Clorovanadinite.*

% in peso clorovanadinite	Temperatura di cristallizzazione
0	1156°
20	1116
50	1056
80	1012
100	990

II. — Ricerche cristallografiche su alcuni prodotti ottenuti per sintesi.

(piromorfite, mimetite e miscele).

Le ricerche ora esposte mostrano che per solidificazione di masse fuse si formano fluoro- e cloro-piromorfite, fluoro- e cloro-mimetite e fluoro- e cloro-vanadinite: quésti composti sono tra loro completamente miscibili, il che prova il loro isomorfismo e l'omogeneità delle miscele di composizione mista.

Rimaneva a studiare questi prodotti ottenuti per sintesi dal punto di vista cristallografico per confermare la loro corrispondenza con i minerali, e per uno studio più completo di questi composti e miscele nelle loro proprietà cristallografiche.

Come ho già accennato, fu più volte affermata la preparazione artificiale di cristalli di apatite, di piromorfite ecc., ma a quanto risulta ben poche volte ed in modo incompleto fu confermata la identità del prodotto ottenuto con il minerale corrispondente.

Per le cloroapatiti Nacken (l. c.) ha dimostrato che i valori della rifrazione nei cristalli artificiali sono in accordo con i valori che si hanno per i minerali. Manross (l. c.), Cameron e Me. Caughey (l. c.), Zambonini (l. c.) in base ad una misura di angolo stabilirono la costante cristallografica di cloroapatiti artificiali, con valore che si approssima a quello che si può presumere per un minerale di cloroapatite pura, ma che non trova riscontro in cristalli naturali.

Michel (l. c.) ottenne per solidificazione di masse fuse cristalli aventi all'analisi la composizione della piromorfite, della mimetite e di loro miscele: l'aspetto e la densità era prossimo a quello dei cristalli naturali: mentre però Michel si proponeva di stabilirne in seguito l'identità con i minerali mediante ricerche ottiche nessun lavoro sull'argomento è apparso ulteriormente.

Si presentava per ciò interessante nel caso nostro, in cui così bene si era potuto compiere lo studio termico per le piromorfiti, mimetiti, vanadiniti e loro miscele, vedere se era possibile sui prodotti

che si ottenevano eseguire misure dimostranti in modo non dubbio l'identità dei cristalli artificiali con quelli naturali.

Queste ricerche dovevano bene prestarsi anche ad uno studio comparativo della forma cristallina dei minerali e delle loro miscele, poichè questi prodotti sintetici hanno di vantaggio sui minerali una forma cristallina più regolare.

La fluoropiromorfite, la fluoromimetite e la fluorovanadinite che si ottengono nelle sintesi come prodotti di cristallizzazione sono costituite da prismi esagoni lunghi fino a 1 cm. e dello spessore di 1 mm.: questi prismi non appaiono mai terminati; la massa è assai compatta e compenetrata. Non fu possibile anche in presenza di un eccesso di componente ottenere materiale che si presti ad una ricerca cristallografica. I derivati fluorurati però interessano meno per quanto riguarda i composti del piombo, non esistendo i corrispondenti minerali.

La cloro-piromorfite, la cloromimetite e la cloro-vanadinite ottenute per sintesi sono pure costituite da prismi esagoni; il loro spessore è inferiore a quello dei fluoroderivati; ma spesso i prismi sono terminati da una piramide dello stesso ordine. Questo materiale si presta bene a ricerche cristallografiche e migliore è quello ottenuto da miscele con eccesso di cloruro.

Tra le miscele si hanno prodotti che si prestano allo studio cristallografico solo per quelle costituite dai cloro-derivati.

Le ricerche vennero quindi compiute per la cloro-piromorfite, per la cloro-mimetite, per la cloro-vanadinite e per le loro miscele.

Le masse da cui vennero preparati i cristalli studiati contenevano il 40 % di cloruro di piombo e venivano fuse in provetta di porcellana e raffreddate lentamente. Si separavano così, intorno a 1000°, i primi cristalli, mentre per l'elevata temperatura e la lentezza del raffreddamento il cloruro all'intorno in gran parte volatizzava lasciando i cristalli isolati. I cristalli venivano poi lavati con acqua calda per asportare il cloruro che ancora si trovava alla superficie.

Vennero così preparati cristalli di piromorfite, di mimetite e di vanadinite pura. Altri cristalli vennero preparati da masse in cui erano presenti il clorofosfato, il cloroarseniato ed il clorovanadato in vari rapporti. È verosimile che dato lo stretto isomorfismo tra piromorfite, mimetite e vanadinite, quale risulta dai dati cristallografici e dalle ri-

cerche termiche, questi cristalli abbiano una composizione abbastanza omogenea, corrispondente all'incirca a quella della massa da cui furono ottenuti. Le misure cristallografiche sono del resto in accordo con questa supposizione. Una analisi eseguita su alcuni prismi non avrebbe fornito alcun dato preciso perchè, anche ammettendo che i singoli cristalli abbiano composizione assai diversa tra loro, non è possibile una separazione, essendo uguali di aspetto; l'analisi ne avrebbe data la composizione media.

Sul materiale studiato cristallograficamente venne anche compiuto un esame sommario delle proprietà ottiche. Queste furono studiate sulla stessa massa da cui vennero tratti i cristalli misurati. I prismi che si trovavano in queste masse erano piuttosto sottili e a motivo della loro imperfetta frattura non fu possibile ottenere delle laminette singole da esaminare. Le ricerche ottiche furono perciò fatte sui piccolissimi frammenti della massa immersi in monobromonaftalina.

Piromorfite.

Prismetti esagoni color paglia, dello spessore di circa 0,5 millimetri; tutte le 6 faccie del prisma sono sempre presenti e abbastanza regolarmente sviluppate. I prismi sono per lo più terminati ad una delle estremità dalle faccie della bipiramide esagona fondamentale di primo ordine: spesso tutte le 6 faccie sono presenti: due faccie contigue sono assai sviluppate, mentre le due faccie opposte a queste hanno dimensioni assai ridotte, pur essendo sempre presenti. Le altre due faccie laterali assumono nei diversi cristalli proporzioni varie, cosicchè mentre in qualche cristallo sono parecchio sviluppate, in qualche altro una o entrambe mancano completamente. La base è sempre mancante.

Vennero fatte misure su sei cristalli. Le faccie riflettono per lo più bene e specialmente alcune faccie di piramide danno buone immagini. Come angolo per il calcolo della costante venne assunto quello tra faccie opposte di piramide, che in alcuni casi si potè misurare con grande esattezza:

$a : c = 1 : 0,73358$

Angolo	Numero di determinaz.	Limiti dei valori	Media	Angolo calcolato
$10\bar{1}1 : \bar{1}011$	10	80° 27′ — 80° 39′	80° 32′	*
$10\bar{1}1 : 0001$	—	——	—	40° 16′
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	15	49 34 — 49 59	49 45	49 44
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	32	70 48 — 71 24	71 6	71 8 $^2/_3$
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	14	37 33 — 37 53	37 43	37 42 $^5/_6$

In confronto con i valori dati per le piromorfiti naturali abbiamo la tabella:

$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	c	$0001 : 10\bar{1}1$	Provenienza	Autore
38° 57′	0,77487	41° 49′ 13″	Mies	Rose
38 13	0,75012	40 53 52	—	Haüy
37 48	0,73647	40 22 40	Breisgau	Haidinger
37 46	0,73544	40 20 16	Bleistadt	Schabus
37 45	0,73487	40 19	»	G. Rose
37 43 30″	0,73405	40 17 8	Schilkinskij	Jeremejew
37 43	**0,73358**	**40 16**	**(Sintetica)**	**Amadori**
37 40 50	0,73262	40 13 48	Trech-Swjatitelskij	Jeremejew
37 39 20	0,73183	40 11 58	Zerentujewskij	»
37 36	0,73011	40 8	Friedrichssegen	Brauns
37 34 30	0,72926	40 6	Aegidienberg	»

Questi dati che si riferiscono alla piromorfite e i successivi che riguardano la mimetite sono stati tolti dai lavori di Jeremejew [1] e di Brauns [2].

A cattive misure per deficienza di materiale adatto a determinazioni esatte sono probabilmente dovuti i valori molto alti trovati da Rose e Haüy. I valori di Brauns sono verosimilmente troppo bassi; da quanto risulta nel suo lavoro, essi sono calcolati in base a un numero piuttosto limitato di misure. Il Brauns ascrive i valori elevati della piromorfite di Bleistadt alla presenza di calcio: non mi sembra che ciò possa essere probabile; è infatti da aspettarsi che la presenza del calcio tenda ad abbassare i valori della costante piuttosto che ad innalzarli, essendo la costante della cloro-apatite inferiore a quella della cloropiromorfite: è da presumere cioè che avvenga quanto accade, come vedremo in seguito, per le miscele di piromorfite e mimetite.

Il valore di Jeremejew per la piromorfite di Zerentujewskij, che l'autore stesso afferma contenere arsenico, va piuttosto considerato come dato di miscele di piromorfite e mimetite, che non di vera piromorfite.

Il valore trovato per la piromorfite sintetica è intermedio a quelli dati da Jeremejew per le piromorfiti di Schilkinskij e di Trech-Swjatitelskij: questi valori sono, secondo Jeremejew, quelli che meglio corrispondono ad una cloropiromorfite pura.

La concordanza tra il valore degli angoli e della costante delle piromorfiti naturali e di quella artificiale risulta in modo assai soddisfacente, sopra tutto se si tien conto che raramente i cristalli di piromorfiti naturali sono costituiti di puro clorofosfato di piombo e sufficientemente ben formati.

Al microscopio i cristalli mostrano fortissimo potere rifrangente. I cristalli che giacciono sulle faccie di prisma hanno estinzione parallela all'allungamento, con carattere negativo. Le laminette e scheggie parallele alla base danno una figura di interferenza uniassica; a luce parallela nella direzione assiale sono completamente isotrope.

(1) Zeit. f. Kryst. *13*, **191 (1888)**.
(2) C. B. f. Min. Geol. u. Pal., **1909. 257**.

Mimetite.

I cristalli hanno in generale lo stesso aspetto di quelli di piromorfite; le faccie sono più splendenti e danno immagini anche migliori. Lo sviluppo delle faccie di bipiramide è più regolare, pur notandosi le stesse particolarità. Vennero fatte misure su sei cristalli:

$$a : c = 1 : 0,72754.$$

Angolo	Numero di determinaz.	Limiti dei valori	Media	Angolo calcolato
$10\bar{1}1 : \bar{1}011$	10	79° 56′ — 80° 10′	80° 4′	*
$1011 : 0001$	—	——	—	40° 2′
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	24	49 46 — 50 8	49 58	49 58
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	29	71 2 — 71 23	71 15	71 14 $^1/_3$
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	10	37 25 — 37 36	37 30	37 31 $^1/_3$

In confronto con i valori avuti sulle mimetiti naturali si ha la tabella:

$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	c	$0001 : 10\bar{1}1$	Provenienza	Autore
38° 12′	0,74956	40° 52′ 36″	—	Miller
37 54 32″	0,74002	40 30 50	Kadainskij	Jeremejew
37 53	0,73920	40 28 57	—	Rose
37 47	0,73596	40 21 30	Johann-Georgenstadt	Schabus
37 42	0,73314	40 15	Pensilvania	»
37 38 40	0,73147	40 11 8	Taininskij	Jeremejew
37 34	0,72904	40 5 30	Zschoppau	Schabus
37 33 8	0,72853	40 4 17	Dmitrijewskij	Jeremejew
37 31	**0,72754**	**40 2**	**(Sintetica)**	**Amadori**
37 31	0,72754	40 2	Johann-Georgenstadt	Schabus
37 28	0,72582	39 58	»	»
37 26 40	0,72509	39 56 17	Spasski	Jeremejew
37 26 30	0,72496	39 56 9	Wheal Alfred	Brauns
37 25	0,72417	39 54 10	Trech-Swjatitelskij	Jeremejew
37 23	0,72326	39 52	Johann-Georgenstadt	Schabus
37 15	0,71899	39 42	Inghilterra	»

I valori degli angoli e delle costanti variano piuttosto sensibilmente nelle diverse mimetiti, in un limite di circa un grado.

Come è noto, questi minerali, come le piromorfiti, e più ancora le loro miscele, sono costituiti in generale di cristalli mal formati, che presentano solo qualche angolo capace di misura non sempre rigorosa; per ciò non si può compiere su essi quel complesso di misure che permettano la sicura determinazione del valore degli angoli e della costante del cristallo.

Non ho potuto avere visione del lavoro di Schabus, che dà 4 valori ottenuti per mimetiti di Johann Georgenstadt. Se i 4 dati sono ottenuti su mimetiti della stessa massa e della stessa natura, il loro valore medio si avvicina al valore trovato per i cristalli artificiali.

I valori della costante ottenuti da Jeremejew per le mimetiti di Spasskij e di Trech-Swjatitelskij sono prossimi a quello da me tro-

vato per i cristalli artificiali: queste mimetiti sono dall'autore descritte tra le migliori mimetiti.

Superiori sono i valori delle costanti e degli angoli delle mimetiti di Taininskij e sopratutto di Kadainskij, ma da quanto risulta dalle misure riportate e dal lavoro di Jeremejew, lo stesso Jeremejew attribuisce un valore relativo a questi dati.

Il minerale di Dmitrijewskij studiato da Jeremejew va piuttosto ascritto alle miscele che alla mimetite pura, perchè come l'autore stesso afferma, questo minerale avrebbe una composizione prossima a quella della campilite.

Non mi pare abbia molto valore il dato di Brauns per la costante della mimetite di Wheal-Alfred, pur essendo prossimo a quello trovato nei cristalli artificiali e in altre mimetiti: probabilmente anche questo minerale era costituito da cristalli molto imperfetti; l'angolo della piramide misurato sulla base (40°-32' $^1/_2$) si scosta assai da quello calcolato in base all'angolo degli spigoli culminanti che fu assunto dal Brauns nel calcolo della costante, ed il Brauns non indica in base a quante misure di angoli sia stato fatto questo calcolo. Questa mimetite studiata da Brauns, come egli stesso riferisce, era stata fornita da Krantz come piromorfite: l'analisi chimica mostrò la presenza di rilevanti quantità di arsenico, e Brauns concluse trattarsi di mimetite e non di piromorfite: non consta che egli abbia compiuto un'analisi quantitativa completa del minerale, o per lo meno che si sia assicurato dell'assenza del fosfato. Io pure ho avuto da Krantz sotto il nome di piromorfite due campioni di minerale d'aspetto assai divesso, che analizzati mostrarono di contenere fosfato accanto ad arseniato in notevole quantità dell'uno e dell'altro. Non è perciò da escludere che anche il minerale di Brauns fosse costituito di un miscuglio di piromorfite e di mimetite. Non mi consta infatti che siano state trovate delle mimetiti pure nei giacimenti di Wheal-Alfred; ciò risulta anche dai dati analitici riportati da Dölter in Handbuch der Mineralchemie.

Osservati al microscopio i cristalli mostrano fortissimo potere rifrangente. I cristalli giacenti su faccie di prisma hanno estinzione parallela: l'allungamento ha carattere ottico negativo. A luce parallela le lamine parallele alla base presentano parecchie chiazze birifrangenti; talvolta si ha un accenno imperfetto ad una divisione

in settori; di solito si tratta piuttosto di anomalie del tipo di quelle che si osservano ad esempio frequentemente nella tormalina. Devesi far rilevare tuttavia che le lamine non erano mai sufficientemente trasparenti ed esattamente parallele alla base, sì da dare a luce convergente una figura affatto nitida e centrata.

Vanadinite

Anche i cristalli di vanadinite artificiale non differiscono molto nell'aspetto da quelli di piromorfite e di mimetite. Lo sviluppo delle faccie di bipiramide in qualche cristallo è regolare; ma talora due od anche tre faccie sono maggiormente sviluppate, mentre le altre sono assai piccole e in qualche cristallo una faccia manca totalmente.

Vennero fatte misure su 6 cristalli. Le immagini riflesse da alcune faccie erano assai buone.

$$a : c = 1 : 0{,}71115$$

Angolo	Numero di determinaz.	Limiti dei valori	Media	Angolo calcolato
$10\bar{1}1 : \bar{1}011$	11	78° 44′ — 78° 52′	78° 47′	*
$10\bar{1}1 : 0001$	—	——	—	39° 23′½
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	22	50 20 — 50 44	50 32	50 36 ½
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	35	71 12 — 71 40	71 26	71 30
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	18	36 52 — 37 5	36 57	37 0

Confrontando questi valori con quelli misurati su vanadiniti naturali si ha la tabella:

10$\bar{1}$1 01$\bar{1}$1	c	0001 : 10$\bar{1}$1	Provenienza	Autore
38° 12′ 0″	0,7495	40° 52′ 28″.	Black Prince Mine	Penfield
37 29 40	0,72668	40 0 0	Obir bei Kappel	Rammelsberg
37 26 4	0.72477	39 55 32	Cutter	Paul
37 2 50	0,7126	39 26 56	Hillsboro	Goldschmidt
37 2 0	0,71217	39 25 56	Obir bei Kappel	Vrba
37 0 49	0,71157	39 24 29	» »	Scabus
37 0 9	0,71121	39 23 38	Lake Valley	Penfield
37 0 2	**0,71115**	**39 23 30**	**(Sintetica)**	**Amadori**

La vanadinite di Black Prince Mine, studiata da Penfield ([1]) contiene mimetite in forte quantità e va considerata come miscela di vanadinite e di mimetite. Anche nel minerale di Hillsboro, studiato da Goldschmidt ([2]) è presente mimetite ; mentre nel minerale di Obir, studiato da Rammelsberg ([3]) alla vanadinite è legata una certa quantità di piromorfite. Considereremo più avanti i valori degli angoli e della costante che furono dati a questi minerali, e che sono da considerare come miscele di vanadinite con mimetite e con piromorfite.

Evidentemente troppo elevati sono i valori trovati da Paul ([4]) per il minerale di Cutter che da quanto risulta sarebbe costituito di vanadinite pura.

I valori di Vrba ([5]) e di Scabus ([6]) per minerali di Obir e quelli di Penfield (l. c.) per il minerale di Lake Valley (contenente traccie di As) sono invece assai concordanti tra loro e si avvicinano molto a quelli da me trovati per la vanadinite artificiale.

([1]) Amer. Journ. Sc. *32*, 441 (1886), e refer. in Zeit. f. Kryst. *12*, 633 (1887).
([2]) Zeit. f. Kryst. *32*, 568 (1900).
([3]) Pogg. Ann. *98*, 249 (1856).
([4]) Zeit. f. Kryst. *50*, 600 (1912).
([5]) Zeit. f. Kryst. *4*, 363 (1880).
([6]) Pogg. Ann. *100*, 297 (1857).

Il valore della costante ottenuto sulla vanadinite artificiale è lievissimamente inferiore a tutti i valori ottenuti per i minerali: ciò può dipendere da arseniato o da fosfato, che sono spesso presenti in quantità più o meno rilevante nelle vanadiniti naturali, e che influiscono in questo senso sulla forma cristallina come verrà esaminato più avanti.

Al microscopio i cristalli si presentano uniassici negativi. Le laminette e scheggie parallele alla base danno una immagine nitida a luce convergente. Si osservano lievi ed insignificanti anomalie ottiche.

Miscele di piromorfite e di mimetite.

Numerose miscele in rapporti assai vari si trovano come minerali in natura. Ma i valori degli angoli e delle costanti nei cristalli di queste miscele sono stati poco studiati.

A queste miscele è da ascrivere il minerale di Zerentujewkij studiato da Jeremejew, costituito per la massima parte di piromorfite e contenente una certa quantità di arseniato. Il minerale di Dmitrijewskij, che lo stesso Jeremejew reputa abbia all'incirca la composizione della campilite (5 As : 1 P) appartiene invece al tipo di miscele costituite per la massima parte di mimetite e contenenti una certa quantità di fosfato. Anche il minerale di Wheal-Alfred studiato dai Brauns probabilmenie va posto tra le miscele ricche in mimetite.

Un dato preciso sui valori degli angoli e delle costanti in queste miscele di piromorfite, di mimetite e sulla loro variazione in rapporto alla composizione in fosfato ed in arseniato manca completamente: i cristalli naturali di queste miscele sono assai brutti e si prestano solo a misure di scarsa approssimazione. Buone misure si ebbero invece sui cristalli artificiali di miscele, preparati nel modo dinanzi descritto.

Miscela: 3 *piromorfite* 1 *mimetite*.

Prismi esagoni terminati da bipiramide: per lo più tutte le 6 faccie piramidali sono presenti; esse hanno uno sviluppo più vario ed irregolare che nella piromorfite pura.

Il valore dell'angolo fondamentale non fu cosi costante nelle varie misure come per i cristalli di pura piromorfite o mimetite : per compenso venne eseguito un numero maggiore di misure su 9 cristalli.

$$a : c = 1 : 0,73206$$

Angolo	Numero di determinaz.	Limiti dei valori	Media	Angolo calcolato
$10\bar{1}1 : \bar{1}011$	21	80° 5′ — 80° 46′	80° 25′	*
$10\bar{1}1 : 0001$	—	——	—	40° 12′ $^1/_2$
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	24	49 30 — 50 5	49 48	49 47 $^1/_2$
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	18	71 0 — 71 25	71 11	71 10 $^1/_3$
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	13	37 21 — 37 46	37 35	37 39 $^1/_2$

1 cristalli, fortemente rifrangenti, danno estinzione parallela allo spigolo del prisma, che è otticamente negativo. Le laminette e scheggie parallele alla base presentano a luce parallela solo qualche chiazza di debole birifrazione : la figura di interferenza è qualche vol:a un po' deformata, ma in complesso è evidente il carattere uniassico dei cristalli, con leggere anomalie.

Miscela : 3 *mimetite* 1 *piromorfite.*

Prismi esagoni terminati da bipiramide. Le facce sono assai splendenti, irregolarmente sviluppate e sempre tutte 6 presenti. Le misure, molto concordanti. vennero eseguite su 6 cristalli.

$a : c = 1 : 0{,}72990$

Angolo	Numero di determinaz.	Valori limiti	Media	Angolo calcolato
$10\bar{1}1 : \bar{1}011$	10	80° 8′ — 80° 20′	80° 15	*
$10\bar{1}1 : 0001$	—	——	—	40° 7′ 1/2
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	18	49 49 — 50 4	49 55	49 52 1/2
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	30	70 58 — 71 24	71 14	71 12 1/3
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	16	37 31 — 37 42	37 36	37 35 1/2

All'esame ottico i cristalli adagiati sulle facce di prisma danno, al solito, estinzione parallela all'allungamento del prisma, che ha carattere ottico negativo. Laminette parallele alla base a luce parallela mostrano un numero maggiore di chiazze birifrangenti ; non si tratta però di vera biassicità, ma piuttosto di anomalie ottiche dovute forse a inclusioni gasose o altre irregolarità che frequentemente si osservano nei cristalli, in parte anche a stratificazione isomorfa. La figura di interferenza, benchè spesso un po' deformata: è decisamente uniassica.

Miscele di vanadinite con piromorfite e mimetite.

Nelle vanadiniti naturali, il vanadio viene più spesso sostituito dall'arsenico che dal fosforo. I valori degli angoli e della costante nei cristalli di queste miscele sono stati assai poco studiati.

Si possono ascrivere a queste miscele la vanadinite di Black Prince Mine che contiene una rilevante quantità di mimetite e s'avvicina nella composizione all'endlichite di Genth e von Rath (1) (I V : 1 As). I valori ottenuti da Penfield per questo minerale sono

(1) Proc. Amer. Phyl. Soc. XXII, 367.

evidentemente troppo elevati perchè superiori agli stessi valori che spettano alla mimetite pura.

Abbastanza concordanti sono i valori della costante e degli angoli della vanadinite e della mimetite con i valori ottenuti da Goldschmidt per la vanadinite di Hillsboro che contiene circa 15 % di mimetite e traccie di piromorfite, quantunque forse un po' inferiori a quelli che si possono desumere dalla sua composizione.

Il minerale di Obir contiene, accanto alla vanadinite, piromorfite (15 V : 1 P). I valori degli angoli e della costante misurati da Rammelsberg sono verosimilmente troppo elevati perchè superiori alla media dei rispettivi valori della vanadinite e della piromorfite, mentre la composizione del minerale è assai più prossima alla vanadinite che ha i valori più bassi.

I valori degli angoli e della costante che si hanno in base a misure su cristalli naturali costituiti di miscele di vanadinite con piromorfite e con mimetite troppo si scostano dai valori che si possono presumere in base alla loro composizione ed ai rispettivi valori che spettano ai componenti e alla regolare variazione riscontrata già per le miscele di piromorfite e di mimetite e che si osserva pure per miscele di vanadinite, mimetite e piromorfite artificiali. Si può quindi ritenere che anche queste misure su cristalli naturali di miscele di vanadinite con mimetite e con piromorfite abbiano solo valore di relativa approssimazione.

Miscela: 1 *vanadinite* 1 *piromorfite.*

Non differiscono molto nell'aspetto dai cristalli di vanadinite e di piromorfite; sono costituiti da prismi esagoni terminati da bipiramide. I cristalli misurati furono 5:

$a : c = 0,72326.$

Angolo	Numero di determinaz.	Limiti dei valori	Media	Angolo calcolato
$10\bar{1}1 : 1011$	9	79° 41′ — 79° 48′	79° 44′	*
$10\bar{1}1 : 0001$	—	——	—	39° 52′
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	18	50 00 — 50 27	50 15	50 8
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	12	70 50 — 71 58	71 25	71 18 ½
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	9	37 1 — 37 48	37 21	37 23 ½

I cristalli osservati al microscopio appaiono più grossi e brutti, perciò è meno facile trovare sezioni trasversali che si prestino all'esame ottico: il loro aspetto però è sufficiente per dimostrare il carattere ottico uniassico negativo di questi cristalli, con distinte anomalie:

Miscela: 1 *vanadinite* 1 *mimetite.*

Prismi esagoni terminati da bipiramide. Il loro aspetto e lo sviluppo delle faccie sono analoghi ai cristalli di vanadinite e di mimetite. Vennero eseguite misure su 7 cristalli.

$a : c = 1 : 0,71984.$

Angolo	Numero di determinaz.	Valori limiti	Media	Angolo calcolato
$10\bar{1}1 : \bar{1}011$	15	79° 19′ — 79° 39′	79° 28	*
$10\bar{1}1 : 0001$	—	—	—	39° 44′
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	21	49 57 — 50 27	50 13	50 16
$10\bar{1}0 : 01\bar{1}1$	18	71 6 — 71 32	71 22	71 21 ⅔
$1\ \bar{1}1 : 01\bar{1}1$	11	37 8 — 37 27	37 16	37 16 ⅔

Al microscopio i cristalli si presentano uniassici negativi. Le immagini sulle laminette parallele alla base sono a luce convergente ben distinte, ma spesso deformate per evidenti anomalie ottiche. In qualche sezione trasversale si arriva ad una divisione in settori, con marcata biassicità.

Nella tabella seguente sono riuniti per confronto i valori degli angoli e delle costanti misurati e calcolati per i cristalli studiati di piromorfite, di mimetite, di vanadinite e delle loro miscele.

	c	$10\bar{1}1:\bar{1}011$	$10\bar{1}1:0001$ calcolato	$10\bar{1}1:10\bar{1}0$		$10\bar{1}0:01\bar{1}1$		$10\bar{1}1:01\bar{1}1$	
				misur.	calcol.	misur.	calcol.	misur.	calcol.
Pirom.	0,73358	80° 32′ *	40° 16′	49°45′	49° 44′	71° 6′	71° 8′	37°43′	37°42′
Mimetite	0,72754	80 4 *	40 2	49 58	49 58	71 15	71 14	37 30	37 31
Vanad.	0,71115	78 47 *	39 23 1/2	50 32	50 36 1/2	71 26	71 30	36 57	37 0
3 Pirom. 1 Mimet.	0,73206	80 25 *	40 12 1/2	49 48	49 47 1/2	71 11	71 10 1/3	37 35	37 39
1 Pirom. 3 Mimet.	0,72990	80 15 *	40 7 1/2	49 55	49 52 1/2	71 14	71 12 1/3	37 36	37 35
1 Pirom. 1 Vanad.	0,72326	79 44 *	39 52	50 15	50 8	71 25	71 18 1/2	37 21	37 23
1 Mimet. 1 Vanad.	0,71984	79 28 *	39 44	50 13	50 16	71 22	71 21 2/3	37 16	37 16

Il valore della costante *c* va decrescendo dalla piromorfite alla mimetite e da questa alla vanadinite.

Nelle miscele la costante assume valori intermedi in relazione con la loro composizione e si può dire che essi sono pressochè proporzionali alla composizione.

Gli angoli misurati concordano bene con quelli calcolati dall'angolo fondamentale, sia per la piromorfite, per la mimetite e per

la vanadinite pure, che per le loro miscele: per queste ultime si ha un passaggio graduale: solo negli angoli degli spigoli culminanti la regolarità sembra minore; ma si tratta di differenze che rientrano nei limiti degli errori d'osservazione.

I valori degli angoli e delle costanti trovati per i cristalli artificiali sono in accordo con quelli ottenuti per i minerali: per questi ultimi si hanno valori oscillanti: come ho avuto occasione di dire più volte, la ragione è dovuta al fatto che spesso si tratta di cristalli poco ben formati, che non si prestano a misure precise e numerose; questi valori possono anche subire oscillazioni se invece di minerali puri si tratta di miscele, sia pure in rapporti limitati.

I valori ottenuti per i cristalli artificiali sono verosimilmente quelli che maggiormente s'accostano ai valori reali delle costanti e degli angoli per piromorfiti, mimetiti e vanadiniti e loro miscele (1).

L'esame ottico dei cristalli artificiali ha mostrato grossolanamente che in essi si ripete quello che si osserva per i minerali.

Come è noto, le osservazioni di Bertrand (2) di Jannettaz e Michel (3), di Jeremejew (4) hanno mostrato che mentre la piromorfite è monoassica, la mimetite presenta aspetto biassico; nei minerali misti di clorofosfato e di cloroarseniato la parte centrale dei cristalli

(1) **Farò notare a questo proposito che recentemente Leitmeier in Handbuch der Mineralchemie Bd, III, riporta i valori delle costanti della piromorfite della mimetite e miscele dati dal Groth in Tabellar. Uebersicht, 1898, pag. 87; da essi risulta che la mimetite avrebbe una costante (0,73147) superiore alla piromorfite (0.72926) e che la loro miscela, campilite, avrebbe un valore (0,725) inferiore ad entrambi. Questi dati sono evidentemente in contraddizione con quanto risulta dal complesso delle misure su minerali e da queste mie ricerche su cristalli preparati artificialmente. In accordo a queste osservazioni sono invece i valori delle costanti per la piromorfite (0,7362) e per la mimetite (0,7224) secondo Haidinger, riportati da Dana, da Naumann-Zirkel e più tardi dallo stesso Groth in Chemische Krystallographie 2. parte, pag. 826. Per la vanadinite i detti trattati concordano nel riportare il valore della costante secondo Vrba (0,7122) che è in accordo con le osservazioni dianzi fatte, mentre come ho avuto occasione di osservare, troppo si scosta dal reale il valore della costante della endlichite, vale a dire delle miscele di mimetite e di vanadinite, generalmente riportato (0.7405).**

(2) **Bull. Soc. Min., *4*, 36, (1881).**

(3) **Bull. Soc. Min., *4*, 89, 196, (1881).**

(4) **Zeit f. Kryst., *13*, 191, (1888).**

ha caratteri di monoassicità, la parte esterna di biassicità. Meno studiati dal punto di vista ottico sono i cristalli naturali di vanadinite e miscele con piromorfite e con mimetite, poichè male si prestano a queste ricerche.

I cristalli da me esaminati non costituivano un materiale molto adatto per ricerche ottiche rigorose: i cristalli, tolti dalle stesse masse da cui erano stati tolti i cristalli misurati, erano costituiti di piccoli frammenti e tronchi di prisma di diametro limitato e sezionati assai irregolarmente.

Le sezioni di cristalli di piromorfite normali all'asse principale danno, come già fu detto. una figura di interferenza nettamente uniassica, e a luce parallela sono completamente isotrope.

Sulle sezioni di mimetite non si potè osservare una figura di interferenza abbastanza nitida; a luce parallela le lamine presentano in parecchi punti chiazze birifrangenti, ma non hanno carattere di veri cristalli biassici omogenei.

Le sezioni delle miscele di pirimorfite e di mimetite hanno aspetto intermedio. La figura di interferenza va deformandosi con l'aumentare del cloroarseniato, mantenendo però nel complesso l'aspetto delle figure di cristalli monoassici.

Pure i cristalli artificiali di vanadinite e miscele si prestano poco bene all'esame ottico. Hanno tutti carattere ottico uniassico negativo. Presentano anomalie ottiche che anche qui, mentre sono appena accennate nei cristalli di vanadinite pura, sono molto più marcate nelle miscele.

L'uguaglianza di forma cristallografica del clorofosfato e del cloroarseniato e del clorovanadato, le osservazioni cristallografiche sulle miscele e le precedenti ricerche termiche provano che i minerali costituiti di clorofosfato, cloroarseniato e clorovanadato sono miscele isomorfe perfettamente omogenee.

Jannettaz e Michel [1] avevaoo posto in dubbio che piromorfite e mimetite potessero dare miscele isomorfe intime e Azruni [2] affermava per i minerali costituiti insieme di clorofosfato e cloroarseniato trattarsi piuttosto di accrescimento.

[1] Bull. Soc. Miner. *4*, 196 (1881)
[2] Zeit. f. Kryst. *6*, 310.

Queste affermazioni appaiono insussistenti poichè se è verosimile che in diversi tempi si possano formare nei cristalli diversi strati di varia composizione, è certo che ogni strato è costituito da miscela isomorfa omogenea.

Dalle ricerche termiche e cristallografiche risulta:

La formazione per sintesi nella solidificazione di fluoro- e di cloropiromorfiti, mimetiti e vanadiniti, corrispondenti nella composizione nell'aspetto e nelle proprietà cristallografiche ai minerali, e la mancata formazione in condizioni analoghe dell'ossiderivato.

La formazione per sintesi di miscele omogenee di fluoro e cloroderivati.

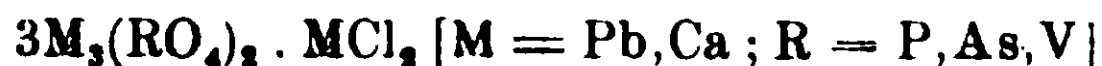
La formazione per sintesi di miscele omogenee fra piromorfiti, mimetiti e vanadinite, aventi proprietà cristallografiche intermedie a quelle dei componenti e confrontabili con quelle dei minerali.

La composizione delle piromorfiti, delle mimetiti e delle vanadiniti sintetiche deve essere considerata corrispondente alla formula $3Pb_3(RO_4)_2 . Pb(Cl, Fl)_2$: non si ha formazione di cristalli misti in rapporti apprezzabili tra composto e componenti e la composizione del composto non può oscillare che assai limitatamente intorno alla formula data.

Si può ritenere che le piromorfiti naturali, al contrario delle apatiti, non contengano fluoro in sostituzione al cloro; la presenza del fluoro sarebbe stata riscontrata solamente nella piromorfite di Huelgoët da Rivot, ma come vedremo in seguito si può porre in dubbio che esso sia presente come fluoropiromorfite.

La composizione delle piromorfiti naturali.

La composizione delle piromorfiti naturali è data comunemente dalla formula:

$$3M_3(RO_4)_2 . MCl_2 \; [M = Pb, Ca ; R = P, As, V]$$

Un esame critico delle numerose analisi di piromorfite mi ha già fatto porre il problema se questo minerale abbia una composizione fissa secondo la formula precedente o una composizione più

complessa; sembra infatti in base a quelle analisi che la composizione vari entro certi limiti intorno a quella formula.

Riporto, riuniti in tabella [1] tutti i dati di analisi di piromorfite di precedenti autori, escluse quelle di poche piromorfiti che all'analisi risultavano costituite di minerale eterogeneo.

Viene esclusa, ora come nella prima nota, la piromorfite di Buffalo Clain. (Anal. di Postna in Rogers) [2] per le ragioni che verranno indicate più avanti.

Nella penultima colonna per ciascuna piromorfite è calcolato il valore del rapporto $\frac{RO_4}{Cl}$: esso indica in quale rapporto nella molecola complessa sono presenti i cloruri rispetto ai fosfati ed agli arseniati.

(1) Bibliografia:

BOWLES. — Amer. Journ. of Science, *28*, 40 (1909).
BOWMAN. — Miner. Mag., *13*, 324 (1903).
BRAUNS. — C. B. Min., *1909*, 257.
COLLIE. — Journ. of Chem. Soc., *55*, 93 (1889).
EYERMANN. — Zeit. f. Kryst., *54*, 96, (1915).
HEDDLE. — Miner. Mag., *5*, 21 (1882).
HIDEGH. — Mathem. és term. tud. Közlemények; Kiadje a magy. tud. Akademia, *17*, 97; refer. Zeit. f. Kryst., *8*, 5 (1884).
JANNETTAZ et MICHEL. — Bull. Soc. Min., *4*, 196 (1881).
KERSTEN. — Schw. Journ., *62*, 1 (1831) (Dana).
MINGAYE, WHITE e GREIY. — Records of the geol. turn. of New South Wales, *8*, 182 (1905); refer. Zeit. f. Kryst, *43*, 623 (1907).
PETERSEN. — J. B. Min., *1871*, 393.
SANDBERGER 1. — Journ. prakt. Chem., *47*, 462 (Rammelsberg).
SANDBERGER 2. — J. B. Min., *1864*, 222.
SANDBERGER 3. — J. B. Min., *1867*, 449.
STRUVE. — Verh. Petersb. Min. Ges., *1857*, (Rammelsberg).
UNGEMACH. — Bull. Soc. Min., *33*, 375 (1910).

Ho cercato di avere visione di tutti i lavori originali di questi autori: per i lavori di Sandberger 1. di Struve e di Kersten ho dovuto limitarmi ai dati riportati dal Rammelsberg, *Mineralchemie 1875*, pag. 299, e del Dana, *Descript, Min.*, 6. ediz., 1909, pag. 770; per quelli di Hidegh e di Mingaye, Withe e Greiy a brevi *referata* della Zeit. f. Krystallographie.

(2) Zeit. f. Kryst. *52*, 209.

°/₀ Cl	OSSERVAZIONI	$\frac{RO_4}{Cl}$	$\frac{M}{RO_4+Cl}$
2,89	—	2,76	1,20
2,62	—	3,00	1.24
2,67	—	2,98	1,22
2,71	traccie di Fe, Ca, Ba	3,04	1,18
2,13	0,31 insolubile	3,73	1,30
2,53	—	3,12	1,25
2,73	—	2,85	1,23
2,47	0,87 Fe_2O_3	3,46	1,15
2,62	—	3,17	1,31
2,64	—	3,12	1,27
—	—	—	—
2,73	—	3,07	1,24
1,94	—	4,98	1,34
2,45	—	3,31	1,21
2,85	—	2,98	1,13
2,35	1,75 Fe_2O_3	3,42	1,20
2,57	—	3,01	1,25
2,54	—	3,13	1,24
2,45	3,00 Fe_2O_3	3,38	1,13
2,05	—	4,47	1,28
2,43	0,15 Fe_2O_3	2,56	1,09
+ 0,59 Fl)			
2,52	—	2.16	1,65
2,31	—	3,64	1,14
2,6	—	3,02	1,23
2,6	—	3,05	—
2,8	—	2,84	1,27
2,68	0,45 ferrofosfato	2,91	1,24
2,54	0,59 Cr_2O_3 e Fe_2O_3	3,11	1,23
2,58	—	2,80	1,32
2,65	0,28 Al_2O_3	2,93	1,25
2,60	0,88 FeO	,05	1,23
2,52	0,86 FeO 0,08 insol.	3,24	1,22
2,59	0,46 » 0,05 »	3,12	1,22
2,57	0,22 MgO	3,05	1,27

Nell'ultima colonna è calcolato il valore del rapporto $\frac{M}{RO_4 + Cl}$ esso indica il rapporto tra la parte basica e la parte acida nella molecola complessa; però però siccome è indubbio che il cloro e una parte di metallo ad esso corrispondente sono legati stechiometriamente in forma di cloruro, il confronto dei valori di questo rapporto con il teorico ci mostra in realtà l'eccesso o il difetto del metallo M rispetto al residuo acido RO_4.

I valori che si calcolano dalla formula generale $3M_3(RO_4)_2 . MCl_2$ sono:

$$\frac{M}{RO_4 + Ci} = 1.25 \qquad \frac{RO_4}{Cl} = 3$$

Il rapporto $\frac{M}{RO_4 + Cl}$ calcolato dalle analisi delle varie piromorfiti è abbastanza costante e prossimo al valore teorico 1,25. Se si toglie il valore un po' troppo basso, 1,09, della piromorfite di Huelgoët ed il valore indubbiamente troppo alto, 1,65, della piromorfite di Cornovaglia si può senz'altro affermare che per le altre piromorfiti il rapporto è uguale a quello teorico, salvo le differenze dovute agli ordinari errori di analisi.

Diversità notevoli si hanno nei valori del rapporto $\frac{RO_4}{Cl}$.

Il rapporto $\frac{RO_4}{Cl}$ che si calcola dalle analisi oscilla per le varie piromorfiti da un minimo di 2,16 a un massimo di 4,98. Per ben 8 piromorfiti su 32 il valore del rapporto è superiore a 3,30 e per 2 piromorfiti è inferiore a 2,70: come si vede le differenze superano quelli che largamente possono essere ritenuti i limiti d'errore di analisi.

Comparando per ciascuna piromorfite i valori dei rapporti che si scostano dal calcolato si ha:

	$\frac{M}{RO_4 + Cl}$	$\frac{RO_4}{Cl}$
Cornovaglia	1.65	2,16
Huelgoet	1,09	2,56
Marienberg	1,21	3,31
Joachimsthal	1,13	3.38
Zsehopau 2	1.20	3,42
Hofsgrund	1,15	3,46
Rougthon Gill	1,14	3,64
Dernbach	1,30	3,73
Mies	1,28	4,47
Freiberg	1,34	4.98

Il valore del rapporto $\frac{M}{RO_4 + Cl}$ si scosta dal teorico per le piromorfiti di Cornovaglia e di Huelgoet e per queste stesse piromorfiti il valore del rapporto $\frac{RO_4}{Cl}$ è inferiore al teorico.

Il confronto tra i valori dei due rapporti mostra che per le piromorfite di Cornovaglia le differenze sono dovute ad un forte eccesso in M ed in Cl rispetto ad RO_4, ciò denoterebbe la presenza di un eccesso in ossido ed in cloruro: per la piromorfite di Huelgoet le differenze sono dovute ad un eccesso in Cl rispetto a M ed RO_4, cioè alla presenza di un eccesso in cloruro.

Nel complesso i dati che riguardano queste due piromorfiti lasciano dubbi sul valore che si deve loro attribuire e poichè solo per queste due piromorfiti il valore del rapporto $\frac{M}{RO_4 + Cl}$ si sosta dal teorico, mentre è contemporaneamente, e solo per esse, il valore del rapporto $\frac{RO_4}{A}$ è interiore al teorico, sorge il dubbio se non si tratti piuttosto di analisi non esatte o di materiale impuro. Per la piromorfite di Huelgoet tale ipotesi è avvalorata dall'essere questa piromorfite la sola che risulterebbe contenere fluoruro accanto a cloruro: tutte le altre piromorfiti sono costituite di solo cloruro: si poteva presumere trattarsi di fluoruro di calcio mescolato meccanicamente.

Per le altre 8 piromorfiti il valore del rapporto $\frac{M}{RO_4 + Cl}$ è prossimo al teorico e solo il valore del rapporto $\frac{RO_4}{Cl}$ si scosta notevol-

mente ed è superiore al teorico; ciò indica la presenza di quantità corrispondenti di metallo e di acido ed al contrario una quantità di fosfato e di arseniato eccedente rispetto al cloruro.

I valori 4,47 della piromorfite di Mies e 4,98 della piromorfite di Freiberg risultano dalle analisi di Kersten riportate dal Dana e da altri autori. Non ho potuto prendere visione del lavoro originale del Kersten e conoscere la ragione per cui i dati relativi alla quantità di PO_4 sono riportati tra parentesi dai vari autori: essi tuttavia non sono calcolati per differenza perchè la somma non risulta = 100.

Leitmeier in Handbuch der Mineralchemie Bd. III, pag. 447, non riporta le analisi di Kersten. Ritengo però che anche i valori che risultano da queste analisi nelle nostre considerazioni dovevano esser presi in esame, poichè dal complesso delle analisi risulta che il metallo e l'acido sono presenti in quantità corrispondenti e si doveva ritenere trattarsi verosimilmente di minerale puro e di analisi soddisfacenti. D'altra parte mancava ogni ulteriore analisi di piromorfite di Mies e di Freiberg che dimostrasse una composizione diversa.

Dal complesso di queste analisi sorgeva quindi il dubbio che il cloruro ed il fosfato ed arseniato possano nelle piromorfisi trovarsi in rapporto diverso da quello indicato dalla formula $3Pb_3(RO_4)_2 . Pb(Fl,Cl)_2$, e sopratutto sia possibile la presenza di un eccesso in fosfato ed arseniato, meno verosimile la presenza di un eccesso di cloruro.

In tal caso le piromorfiti non avrebbero una composizione fissa e costante, ma la loro composizione oscillerebbe per limiti più o meno estesi intorno alla composizione indicata dalla formula $3M_3(RO_4) . MA_2$.

Prima di trarre qualunque conclusione in proposito era necessario confermare quella irregolarità di composizione osservata sulle analisi precedenti. Infatti si tratta in generale di analisi eseguite in epoche diverse, con metodi non esattamente descritti e quindi con risultati non perfettamente confrontabili: e nelle quali non era necessaria una rigorosa esattezza non avendo lo scopo di critica e di paragone. Ho creduto perciò opportuno di studiare con analisi chimiche la composizione di numerose piromorfiti di varia provenienza avendo speciale cura di adoperare sempre materiale libero di sostanze eterogenee ed eseguendo l'analisi con metodo sistematico e preciso si da avere comunque dati esattamente confrontabili tra loro.

Non mi dilungherò qui sui metodi d'analisi da seguire, nè sulla descrizione delle piromorfiti studiate che sono ampiamente riferiti nella citata memoria.

Riporto qui solo in succinto il procedimento seguito in queste analisi.

Per la determinazione del *piombo* e dell'*acido fosforico* venivano sciolti circa 0,75 grammi di minerale in acido nitrico diluito e dalla soluzione debolmente nitrica veniva precipitato côn idrogeno solforato il solfuro di piombo: questo veniva raccolto su filtro, liberato con solfuro ammonico dal solfuro di arsenico eventualmente presente e poi trasformato in solfato e pesato come tale. La soluzione privata del piombo veniva resa fortemente acida per acido cloridrico e trattata nuovamente con idrogeno solforato fino a completa eliminazione dell'arsenico. Allontanato l'arsenico ed evaporata a secco la soluzione per allontanare l'acido cloridrico, il residuo veniva ripreso con acido nitrico diluito e dalla soluzione così ottenuta l'acido fosforico veniva precipitato con la miscela magnesia, e poi pesato come pirofosfato di magnesio.

Per la determinazione del *cloro* e del *calcio* venivano sciolti a freddo circa 1,5 grammi di minerale finamente polverizzato in acido nitrico diluito (1 : 10). Dalla soluzione il cloro veniva precipitato con nitrato d'argento e pesato sotto forma di cloruro d'argento. Dalla soluzione ottenuta dopo la separazione del cloruro d'argento veniva allontanato con idrogeno solforato l'eccesso di argento, il piombo e l'arsenico agendo prima sulla soluzione acida per acido nitrico, poi sulla soluzione acida per acido cloridrico: infine, resa la soluzione acida per acido acetico veniva allontanato mediante cloruro ferrico l'acido fosforico sotto forma di fosfato ferrico; e della soluzione resa ammoniacale veniva precipitato il calcio come ossalato e pesato dopo trasformazione in ossido.

Per la trasformazione dell'*acido arsenico* si sciogHevano all'ebollizione 1,5 grammi di minerale in acido cloridrico diluitissimo: mediante aggiunta di 10 cc. di acido solforico 1 : 1 e di un eccesso (1 gr.) di ioduro potassico si riduceva l'acido arsenico ad arsenioso, eliminando con l'ebollizione lo iodio formatosi: reso poi il liquido alcalino con bicarbonato sodico, veniva titolato l'arsenito formatosi ossidandolo ad arseniato con una soluzione N/50 di iodio.

Riassumo in tabella i dati delle analisi da me ottenuti per le varie piromorfiti.

Le venti piromorfiti da me analizzate provenivano da 15 località diverse; di tre località furono analizzati campioni provenienti da aggruppamenti diversi; in due piromorfiti vennero analizzate di uno stesso ammasso cristallino parti diverse nell'aspetto e che apparivano l'una interna e l'altra esterna.

Il materiale analizzato fu scelto tra i cristalli che più apparivano scevri di impurità od era sempre completamente solubile in acido nitrico. Per ogni costituente venne sempre eseguita una doppia determinazione.

La somma dei costituenti determinati quantitativamente è assai prossima a 100; varia infatti da 99,68 a 100,04.

In tutte le piromorfiti studiate venne riscontrata una più o meno rilevante quantità di calcio; in qualche caso la quantità di calcio trovata è verosimilmente superiore a quella realmente presente nel minerale, ciò è dovuto a inevitabili lievi errori che si possono commettere per le lunghe manipolazioni necessarie per giungere alla determinazione del calcio.

Gran parte delle piromorfiti analizzate contenevano arsenico, il quale nelle piromorfiti che ne contenevano assai poco o non ne contenevano affatto per riconferma venne anche cercato qualitativamente.

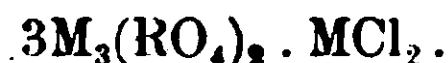
Non ho avuto mai occasione di riscontrare anche qualitativamente la presenza di altre sostanze.

In nessuna piromorfite fu riscontrata la presenza di fluoruro: anche il campione analizzato di Huelgoet non ne contiene: come si è visto appunto in piromorfite di Huelgoet Rivot avrebbe trovato una quantità considerevole di fluoruro: l'analisi di questa piromorfite ha condotto a valori che non si scostano dalla formula generale: forse come ho già accennato, per il minerale di Rivot si trattava di fluorite mescolata alla piromorfite.

Aggiungerò ancora che in nessun piromorfite venne riscontrata nemmeno qualitativamente la presenza di carbonati.

Il valore del rapporto $\frac{M}{RO_4 + Cl}$ varia da 1.23 a 1.30; il valore del rapporto $\frac{RO_4}{Cl}$ varia da 2.94 a 3.04: essi sono prossimi a quelli che si calcola dalla formula $3M_3(RO_4)_2 . MCl_2$, rispettivamente 1.25 e 3.00.

Le massime deviazioni rientrano nei limiti degli errori di analisi e si può ritenere che tutte le piromorfiti studiate abbiano una composizione fissa e costante secondo la formula

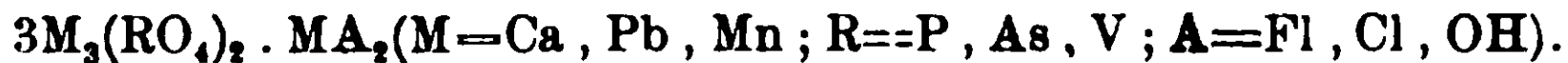
$$3M_3(RO_4)_2 \, . \, MCl_2 \, .$$

Le differenze nella composizione delle piromorfiti che risultano da analisi precedenti sono probabilmente dovute a imperfezioni di metodi analitici o a scarsa preparazione del materiale analizzato. Cosi, ad esempio, i valori troppo bassi trovati frequentemente per il cloro inducono a credere che in tali casi si sia fatta la soluzione del minerale a caldo.

Fra le piromorfiti da me analizzate parecchie provenivano da località di cui analisi precedenti avevano fatto presumere una composizione che si scostava dalla formula generale. Le nuove analisi hanno mostrato nei campioni analizzati una composizione perfettamente concordante con quella formula.

Il problema che mi ero posto, se la composizione delle piromorfiti sia costante secondo il rapporto $Pb_3(RO_4)_2 \, . \, PbCl_2$, o se vari entro limiti più o meno vasti è risolto da questo studio analitico in favore di una fissa e costante composizione secondo la formola sopra data.

Ritornerò ancora su questo argomento dopo aver trattato di altre questioni che sono state poste sulla composizione delle apatiti ed anche di altri minerali dello stesso tipo, come appunto la piromorfite.

In questi ultimi tempi si è infatti manifestata la tendenza ad attribuire ai minerali del gruppo delle apatiti una composizione più complessa di quella indicata dalla formula:

$$3M_3(RO_4)_2 \, . \, MA_2 (M=Ca \, , Pb \, , Mn \, ; R=P \, , As \, , V \, ; A=Fl \, , Cl \, , OH).$$

Sopratutto per le *apatiti* si è posto più volte il problema della loro natura chimica; si è così venuti affermando oltre l'esistenza dei fluoro-, cloro- e idrossi-derivati la possibile esistenza di carbo- ($A_2=CO_3$) e di ossi-($A_2=O$) derivati aventi la stessa natura dei primi e da ciò la reciproca sostituzione di Fl_2, Cl_2, $(OH)_2$, CO_3, O.

Oltre l'esistenza di questi nuovi composti è stata ancora affermata la possibile oscillazione nella composizione intorno al rapporto fissato dalla formula con un eccesso dell'uno o dell'altro componente.

Queste affermazioni furono in parte estese anche alle *piromorfiti*.

Le esperienze esposte in questo lavoro si riconnettono in gran parte a questi problemi. Esse riguardano essenzialmente le piromorfiti, ma indirettamente interessano la natura delle apatiti per l'analogia tra questi minerali di calcio e di piombo.

Sarà quindi utile esaminare tale problema nel suo complesso, in base anche ai risultati delle presenti esperienze.

La presenza di un carbofosfato in alcune apatiti fu riscontrata dapprima da Carnot (1) in apatiti del Canadà ; in seguito da Rogers(2) e fu recentemente ammessa da Zambonini (3). L'analisi di tali apatiti dimostrò la presenza di un eccesso di fosfato rispetto all'alogeno e la presenza di carbonato in quantità corrispondente al fosfato in eccesso, cosicchè tali minerali vennero considerati come apatiti costituite di fluoro-, cloro, carbo-fosfati con reciproca sostituzione di Fl_2, Cl_2, CO_3.

Su questo argomento riteniamo utile richiamare alcune nozioni intorno alle fosforiti. Queste miscele hanno composizione assai varia e complessa: quale tipo generale della loro composizione si può dire che esse sono costituite di fosfato e di carbonato di calcio accompagnati talora da fluoruro. I rapporti in cui si trovano questi componenti nei miscugli sono assai vari; tuttavia fu possibile talora isolare e studiare alcuni degli elementi che li costituiscono. Tra questi meritano speciale attenzione la *podolite* o *staffelite* di Tschivinsky (4) $3Ca_3(PO_4)_2 . CaCO_3$, (che secondo Lacroix è analoga alla dahlite $2Ca_3(PO_4)_2 . CaCO_3$ e la *francolite* di Lacroix (5) $3Ca_3(PO_4)_2 . CaCO_3 . CaFl_2$. Per la sua composizione chimica è sopratutto degna di nota la podolite, poichè in essa sarebbero contenuti fosfato e carbonato nello stesso rapporto che il fosfato ed il fluoruro nella apatite, cioè essa corrisponderebbe chimicamente alla carboapatite. Dal pnnto di vista

(1) Bull. Soc. min *19,* 185 (1896).
(2) Zeit. f. Kryst *52,* 209 (1913).
(3) Rivista miner. cristall. ital. *45-46* (1915) pag. 100.
(4) C. B. f. Miner. *1907*, 279; *1911*, 51; *1913*, 97.
(5) Miner. de la France, Voi. IV, pag. 555.

cristallografico si osservano pure proprietà assai importanti. La podolite e la francolite sono costituite da prismi esagoni; il valore della birifrazione è basso e per la podolite identico a quello dell'apatite: presentano inoltre anomalie ottiche che molto ricordano quelle della apatite. Perciò quantunque non si abbiano misure cristallografiche su questi minerali e non si possa affermare un isomorfismo cristallografico tra essi e la apatite è tuttavia da rilevare le analogie riscontrate con le apatiti in quelle proprietà che fu possibile studiare.

Queste osservazioni potrebbero indurre a ritenere l'esistenza di una vera carboapatite avente rapporti di isomorfismo con la apatite propriamente detta e a considerare per tal modo i minerali studiati da Carnot e da Rogers come costituiti da miscele isomorfe di fluoro- e di carbo-apatite.

D'altra parte se consideriamo il modo di formazione delle fosforiti credo si possa trarre un'altra snppesizione sulla natura dei minerali in questione. Si può ritenere infatti che le fosforiti si formino dalle apatiti per azione di anidride carbonica e di acqua, la quale appunto è spesso presente nelle fosforiti. La trasformazione ha luogo gradualmente fino ad avere completa sostituzione di carbonato all'alogeno come nella podolite, mentre in altri casi si hanno prodotti contenenti fosfato, fluoruro e carbonato in rapporti che si sostano dall'apatite tipica, come avviene nella francolite. Da questi processi di trasformazione dell'apatite in fosforite sorge la supposione, che anche nel caso dei minerali studiati da Carnot e da Rogers si tratti di prodotti di trasformazione parziale di apatiti propriamente dette, conservando per pseudomorfosi la forma del minerale da cui traggono origine.

I minerali in questione adunque nella prima ipotesi si sarebbero originati direttamente per unione in miscela isomorfa di fluoro e di carbo apatite formando un complesso omogeneo: da ciò l'esistenza della carboapatite non solo di composizione chimica corrispondente alla fluoro-apatite ma legata da rapporti di isomorfismo. Nella seconda ipotesi si tratterebbe di un prodotto di trasformazione con pseudomorfosi, cosicchè tali minerali non potrebbero venir considerati come vere apatite nel senso stretto.

In entrambe queste ipotesi viene ammesso naturalmente che i minerali di Carnot e di Rogers siano prodotti omogenei e noi vogliamo

credere che si presentassero in modo tale da escludere ogni dubbio contrario. Ciò appare verosimile per i minerali descritti da Carnot costituiti da prismi esagoni di notevoli dimensioni. I minerali esaminati da Rogers sembra invece non fossero molto puri cosicchè egli stesso afferma che per operare su prodotto abbastanza puro fu costretto impiegare nelle sue analisi quantità piccole di sostanza e ciò a scapito anche dell'esattezza dell'analisi e del valore che essa può avere nelle conclusioni da trarre.

La presenza di un ossiderivato $3Ca_3(PO_4)_2 . CaO$ fu ammessa per primo da Voelker [1] in alcune fluoroapatiti del Canadà e cloroapatiti della Norvegia: egli trovò che dall'analisi non risulta il rapporto $PO_4 : (Fl, Cl) = 3 : 1$, ma esiste un difetto in alogeno e una quantità in metallo eccedente a quella che sarebbe legata al radicale acido ed all'alogeno; l'ossido metallico sostituirebbe quindi il derivato alogenico.

Le vedute di Voelker sono confermate da Rogers e da Zambonini che ammisero la presenza di ossiderivati nel minerale apatitico.

Groth [2] però mentre ammette la sostituzione di $(OH)_2$ al Fl_2 e al Cl_2 non crede verosimile la sostituzione di O e ritiene per i minerali di Voelker trattarsi di ossido dovuto ad impurezze.

Non si hanno argomenti che accennino alla esistenza di ossiderivati, come si è visto invece per le fosforiti in relazione ai carbofosfati.

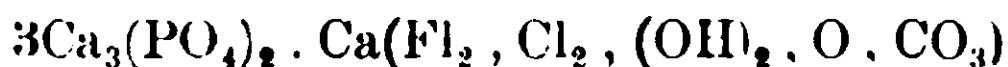
L'affermazione dell'esistenza dell'ossiderivato si baserebbe esclusivamente sul difetto in fluoro ed in cloro rispetto al fosfato ed ai metallo. Vogliamo ritenere che anche in questi minerali sia da escludere ogni dubbio di inomogeneità, ma credo che ciò ammesso sarebbero necessarie ulteriori prove analitiche per confermare questa mancanza in fluoro ed in cloro. E sopratutto ciò appare necessario per quanto riguarda le affermazioni di Rogers, poichè vedremo in seguito come analoghe affermazioni dello stesso Rogers per le piromorfiti si dimostrino prive di valore. Ma anche accertato che un difetto in fluoro ed in cloro esista, rimane sempre a chiederci se il metallo eccedente sia presente come ossido o come idrossido, poichè ricor-

(1) Berichte *16*, 2460 (1883).
(2) Zeit. f. Kryst. *11*, 107.

dando qui le osservazioni del Groth, devo notare come difficilmente si possa distinguere con l'analisi un ossiderivato da un idrossiderivato, poichè la perdita di acqua in tali composti ha luogo lentamente a temperature elevate ed è molto piccola.

Se quindi per ciò che riguarda i carboderivati possiamo ammettere la loro esistenza chimica e la loro presenza in alcuni minerali apatitici, astenendoci dal fare affermazioni decisive sulla vera natura di tali minerali, riguardo agli ossiderivati dobbiamo per ora piuttosto porre in dubbio anche la loro esistenza chimica.

La composizione e la costituzione dei minerali apatitici sono secondo Zambonini ancor più complessa: cioè nell'aggruppamento può aversi la presenza di un eccesso dell'uno o dell'altro componente ed un'oscillazione intorno al rapporto $RO_4 : X = 3 : 1$. Egli generalizzò quindi la formula di composizione:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \, . \, Ca(Fl_2 \, , Cl_2 \, , (OH)_2 \, . \, O \, . \, CO_3)$$

ammettendo la possibilità di soluzioni solide del composto con i componenti e singolarmente con il fosfato e con l'ossido.

La presenza di un eccesso di fosfato non fu riscontrato nelle apatiti naturali, fatta eccezione di un minerale studiato da Carnot che che quantunque non presentasse una forma cristallina, nei suoi caratteri ottici, s'assomiglia alle apatiti e contiene un forte eccesso in fosfato. Zambonini riscontrò invece la presenza di un eccesso di fosfato in cloro-apatiti preparate artificialmente.

La presenza di un eccesso di fluoruro, cloruro ed ossido viene dedotta da Zambonini dall'esame della composizione di alcune apatiti, quale risulta da analisi di Wolff, Walter, Jannasch e Locke.

E' bene però anche qui ripetere quanto è stato già osservato precedentemente, è cioè se si debba dare un valore assoluto ai dati d'analisi e se i prodotti in esame sieno tali da escludere qualsiasi inomogeneità. Così ad esempio Artini [1] riscontrò in alcune roccie di Palestina apatiti che apparentenente contenevano un eccesso di fluoruro; egli però mediante accurate ricerche ottiche potè stabilire trattarsi di fluorite mescolata meccanicamente, non già di un complesso omogeneo.

[1] Atti Soc. Ital. Scienze Naturali, Vol. 50, pag. 349.

Così pure non si può affermare se si tratti realmente di presenza di ossido o piuttosto di idrato, ciò che difficilmente si può riconoscere all'analisi.

Ricordando poi quanto abbiamo detto più addietro riguardo alle fosforiti, e alla francolite in special modo, noteremo che anche questi prodotti potrebbero forse essere ascritti ad apatiti fluoro carbonate con eccedenza in fluoruro e carbonato, quantunque in qualche caso, ad esempio per la francolite, vi sia una costanza nella composizione.

Da quanto fu esposto fin qui risulta che effettivamente per le apatiti sembrano esistere argomenti i quali indichino che al fosfato di calcio possono essere legati oltre al fluoruro, al cloruro ed all'idrato, il carbonato e meno probabilmente l'ossido, così pure si hanno dati che mostrano una variabilità nel rapporto tra i componenti dell'aggruppamento. Dovrà solo essere oggetto di ulteriori ricerche l'esaminare fino a qual punto le singole osservazioni fatte corrispondano al vero e lo studio della natura di tali prodotti.

Per le piromorfiti invece possiamo senza esitazione escludere che vi sieno argomenti fondati i quali indichino la possibile esistenza di carbopiromorfiti o di ossipiromorfiti e ciò sia nei minerali che nei prodotti artificiali.

Come fu già accennato Rogers ha affermato anche per le piromorfiti l'esistenza di carbo- e di ossi-derivati e la loro presenza in minerali. Egli basò la sua affermazione su dati analitici, vale a dire sul difetto in cloro rispetto al fosfato ed arseniato che risulta in molte analisi di vari autori ed ammise appunto una sostituzione di Cl_2 con CO_3, non determinato dai vari analizzatori, e con O, non riconoscibile all'analisi. A conferma di questa ipotesi egli dice di avere riscontrata la presenza di carbonato in numerose piromorfiti e, riportando i risultati di una analisi di Postna dà l'analisi di una piromorfite di Buffalo Claim con la determinazione quantitativa di carbonato.

A proposito di queste affermazioni di Rogers dobbiamo ricordare che dalle analisi precedenti alle mie, ad eccezione del minerale di Cornovaglia, il metallo risulta sempre presente in quantità corrispondenti all'acido; non vi è metallo in eccesso che possa essere considerato presente sotto forma di carbonato o di ossidi: ciò è confermato nelle analisi di piromorfite eseguite successivamente.

Nelle precedenti analisi risulta invece talora un difetto in cloruro rispetto al fosfato, il che fa affermare al Rogers una parziale sostituzione di cloruro con carbonato o con ossido: ma questa supposizione non trova conferme nelle analisi di piromorfiti da me compiute: in esse è risultato che la quantità di cloruro corrisponde esattamente al fosfato ed arseniato nei rapporti richiesti dalla formula.

La presenza di carbonati nelle varie piromorfiti studiate non è accennata da precedenti autori: per mio conto posso affermare che in nessuno dei 20 minerali esaminati si manifestò la presenza anche di traccie di carbonato.

Riguardo la composizione e la natura del minerale citato dal Rogers credo conveniente esporre alcune considerazioni: è il minerale di Buffalo Claim analizzato da Postna.

$^{0}/_{0}$ in poso		Rapporti molecolari ed atomici		
Pb	66,72	Pb	0,3225	10,1
Ca	4,02	Ca	0,1002	
PO_4	23,82	PO_4	0,2507	6
Cl	2,55	Cl_2	0,0360	1,6
CO_3	1,93	CO_3	0,0322	

Rogers afferma trattarsi di un minerale costituito di una miscela di cloro- e di carbo-piromorite, poichè, afferma, fatta eccezione di un lieve eccesso in CO_3, la composizione corrisponderebbe alla formula $3(Pb, Ca)_3(PO_4)_2 . (Pb, Ca)(Cl_2, CO_3)$ cioè $10(Pb, Ca) : 6PO_4 : 1(Cl_2, Co_3)$.

Un esame critico dei dati di quest'analisi non ci conferma nelle conclusioni cui giunge Rogers, ma lascia piuttosto dubbi sul valore da attribuire all'analisi stessa. Infatti per dare al minerale la composizione data dal Rogers dobbiamo ammettere che delle 0,0322 parti di CO_3 solo 0,0058 si trovino legato al PO_4 come carbopiromorfiti: è infatti solo questa quantità di CO_3 quella che insieme a 0,0360 parti di Cl_2 è richiesta da 0,2507 parti di PO_4 per soddisfare il rapporto $PO_4 : (Cl_2, CO_3) = 6 : 1$ voluto dal Rogers. Della quantità totale di CO_3 adunque meno di $^1/_5$ è legata al fosfato; più di $^4/_5$ sarebbero presenti come carbonato in eccedenza.

Se si accettano rigorosamente i dati d'analisi la costituzione della piromorfite appare quindi ancor più complessa di quella data dal Rogers e il minerale sembra doversi ascrivere al tipo dei minerali in cui uno dei componenti è in eccesso rispetto all'altro, in questo caso cloruro e carbonato sarebbero in eccesso rispetto al fosfato.

Se si considerano però i dati d'analisi lasciando da parte la quantità totale di carbonato, risulta il rapporto $PO_4 : Cl_2 = 6 : 0{,}86$: esso si scosta dal teorico $6 : 1$; ma molto meno di quello che si scosti nell'interpretazione data da Rogers, dove $PO_4 : Cl_2 = 6 : 1{,}6$ e meno di quanto abbiamo visto per parecchi minerali che successive analisi hanno mostrato essere costituiti di composti secondo il dato rapporto fissa. In tal caso nel minerale in discussione tutto il carbonato sarebbe estraneo alla piromorfite.

Prima di trarre ogni conclusione in favore della prima o della seconda interpretazione credo sarebbe necessario un'ulteriore conferma analitica e uno studio ottico sull'omogeneità del minerale; per ora credo non vi sieno motivi sufficienti per escludere il minerale di Buffalo Claim dal tipo comune di piromorfite.

Sulla questione della esistenza, formazione e natura degli ossi-derivati portano còntributo per i minerali di piombo le esperienze di sintesi riferite in questo lavoro.

Mentre per sintesi si possono ottenere fluoro-e cloro-derivati della piromorfite, mimetite, vanadinite, non si ottengono per sintesi nella solidificazione di masse fuse gli ossi-derivati. Pur non potendo negare la possibilità di formazione in altre condizioni si può affermare che tali composti risulterebbero di natura diversa dagli altri, e ciò appare dal complesso dell'andamento dei sistemi, come ho già fatto notare.

Sulla formazione dei carbo-derivati per sintesi nulla può dirsi perchè il carbonato non si presta a ricerche di fusione.

Anche per le piromorfiti poteva esser posto il problema della composizione variabile oscillante intorno al rapporto $RO_4 : A = 3 : 1$ ed era giustificato dal complesso delle analisi precedenti alle mie: mi ero posto perciò il problema che ho trattato più indietro. I risultati delle mie analisi ed il complesso di esperienze dimostrano che almeno per le piromorfiti mancano in realtà ragioni in sostegno a quella ipotesi.

Le analisi di numerosi minerali hanno provato infatti la composizione costante delle piromorfiti secondo la formula di un composto

fisso e determinato, mentre le ricerche termiche di sintesi compiute sulle piromorfiti dimostrano una separazione del composto e dei componenti in miscela eutettica, così che la loro miscibilità ed oscillazione di composizione non può essere che assai limitata.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università, novembre 1918.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sulla riduzione dei solfuri metallici a mezzo dell'alluminio.

Nota di N. PARRAVANO e P. AGOSTINI.

Hans Goldschmidt [1], dando notizia della ben nota reazione fra alluminio ed ossidi metallici, fece notare che allo stesso modo degli ossidi si comportano spesso i solfuri: mescolando questi con alluminio e scaldando la massa in un punto fino alla temperatura di accensione, si separa il metallo e si forma solfuro di alluminio. Questa reazione, dice Goldschmidt, procede in maniera specialmente facile nel caso del rame.

Come suscettibili di reagire con l'alluminio si trovano pure indicati nella letteratura i solfuri di piombo, ferro, cobalto, nichel, molibdeno e zinco [2]. Tranne per il piombo, che è detto si ottiene puro, per nessun altro dei metalli è indicata la natura del prodotto della reazione.

D'altra parte Matignon [3], confrontando i calori di combinazione di un atomo di ossigeno e di uno di zolfo con la quantità equivalente di una serie di metalli, ritenne l'alluminio meno adatto a ridurre i solfuri di quello che sia a ridurre gli ossidi.

Lehmer [4], che si è occupato della preparazione del molibdeno dalla molibdenite riducendo con alluminio una miscela di ossido di ferro e solfuro di molibdeno, ha ottenuto leghe di ferro-molibdeno con 1,26 e 0.97 % di solfo; e Ditz [5], che ha studiato la riduzione di FeS e FeS_2, ha trovato che, anche operando con eccesso di alluminio, non si ottiene tutto il ferro contenuto nel solfuro di partenza ed il metallo che si ricava è sempre impuro per zolfo.

Ditz adoperò nelle sue esperienze pirite contenente rame e notò che la quantità di rame che passa nel regolo metallico cresce con la

(1) Liebig's Annalen, *301*, 19 (1898).
(2) G. Martin, Indu. and Manuf. Ch. Voi. II, 67 (1917).
(3) Ch. C. B. (1900), II, 216.
(4) Metallurgie, *3*, 550 (1906).
(5) Metallurgie, *4*, 786 (1907).

quantità di alluminio impiegato per la riduzione. Ne dedusse che, contrariamente a quanto potrebbe prevedersi dal calore di formazione dei due solfuri di Fe e di Cu (calore che è più grande per il primo), l'affinità dello zolfo per il rame è maggiore che non per il ferro, e che perciò solo dopo che tutto il ferro desolforabile è stato ridotto dall'alluminio questo passa a sottrarre lo zolfo anche al rame.

Vedremo che svariati sono i fattori che influenzano le reazioni di questo genere, in maniera che dai risultati di essi non è possibile risalire senz'altro ai rapporti di affinità tra zolfo e metallo.

Nella letteratura scientifica nessun'altra indicazione si trova riportata sull'azione dell'alluminio sui solfuri metallici, onde si è creduto opportuno eseguire esperienze in proposito per provare quest'azione sopra un maggior numero di solfuri ed esaminare in ogni caso se la reazione decorre o no in maniera completa, fino cioè a compietà eliminazione dello zolfo.

È questo un dato di fatto di notevole importanza per una eventuale applicazione del metodo alla preparazione dei rispettivi metalli, essendo note le cattive qualità che in genere lo zolfo, anche se presente in piccola quantità, comunica ai materiali metallici.

A giustificare la necessità di ricorrere all'esperienza per stabilire quanto sopra, premettiamo alcune considerazioni teoriche sulla reazione di cui si tratta.

***

La riduzione dei solfuri metallici a mezzo dell'alluminio è un caso speciale di una reazione generale che può essere così formulata:

$$Me' + MeS \rightleftarrows Me'S + Me . \qquad (a)$$

È questa la reazione che viene sfruttata nell'estrazione di alcuni metalli dai rispettivi solfuri col metodo detto per precipitazione: così per ricavare il mercurio dal cinabro, l'antimonio dalla stibina, ed il piombo dalla galena per azione del ferro, e che si utilizza per desolforare un bagno di acciaio a mezzo del manganese.

Se le sostanze reagenti possono sussistere senza mescolarsi l'una in presenza dell'altra, il decorso della (a), come uno di noi ha già

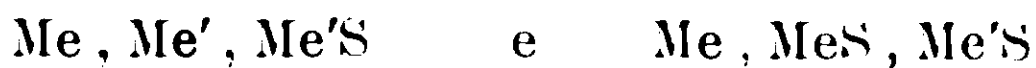
fatto notare [1], è regolato dalla tensione di scomposizione dei due solfuri: lo zolfo passa integralmente da MeS a Me'S se la tensione di scomposizione di Me'S è inferiore a quella di MeS.

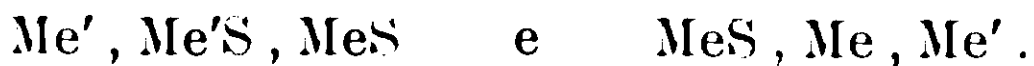
Diversamente procedono invece le cose se le sostanze che partecipano alla reazione sono fra loro più o meno miscibili allo stato liquido o allo stato liquido e solido insieme.

Se si aggiunge Me' ad un bagno di MeS, per effetto della formazione di Me'S e di Me, la tensione di scomposizione di MeS si viene abbassando a mano a mano che la reazione procede. Nello stesso tempo, col successivo crescere della concentrazione di Me'S nel miscuglio, la tensione di solfo di esso va progressivamente crescendo. A un certo stadio della trasformazione, le tensioni di zolfo dei due solfuri diventano uguali e la reazione si arresta. A una data temperatura, nel miscuglio fuso omogeneo, sussisteranno perciò tutte e quattro le sostanze indicate in (a) e nelle proporzioni richieste dalla costante di equilibrio della reazione di cui si tratta.

Se ora si fa abbassare la temperatura, a un certo punto una delle specie molecolari esistenti nel miscuglio raggiunge la concentrazione di saturazione e incomincia a separarsi allo stato solido, ad es., Me. Per la deduzione dei possibili rapporti di equilibrio che ora compaiono nel sistema diventato eterogeneo è opportuno ricorrere ad una rappresentazione grafica delle composizioni delle diverse fasi esistenti.

Il sistema di cui si tratta è a tre componenti e come tali si possono assumere tre qualunque delle quattro sostanze che compaiono nella equazione di reazione. Per rappresentare la composizione di tutti i possibili miscugli delle quattro sostanze occorrono sempre due coppie di tre componenti, e cioè:

Me, Me', Me'S e Me, MeS, Me'S

oppure

Me', Me'S, MeS e MeS, Me, Me'.

Ognuna di queste coppie risulta delle due sostanze a sinistra o a destra del segno di eguaglianza con l'uno o l'altro dei due pro-

[1] Gazz. Chim. it. *47*, I, 147 (1917).

dotti della reazione, ed è rappresentabile con due triangoli che nel loro assieme costituiscono un quadrato (fig. 1) [1]. Con questo schema è ora possibile seguire i fenomeni che si compiono nell'ulteriore raffreddamento del miscuglio considerato. Come è evidente, essi dipendono dall'aspetto che hanno i diagrammi di stato dei due sistemi ternari Me,Me',Me'S ed Me,Me' S,Me,S, se Me ed Me' S rappresentano i due solidi che sempre si ritrovano nei miscugli a solidificazione compiuta.

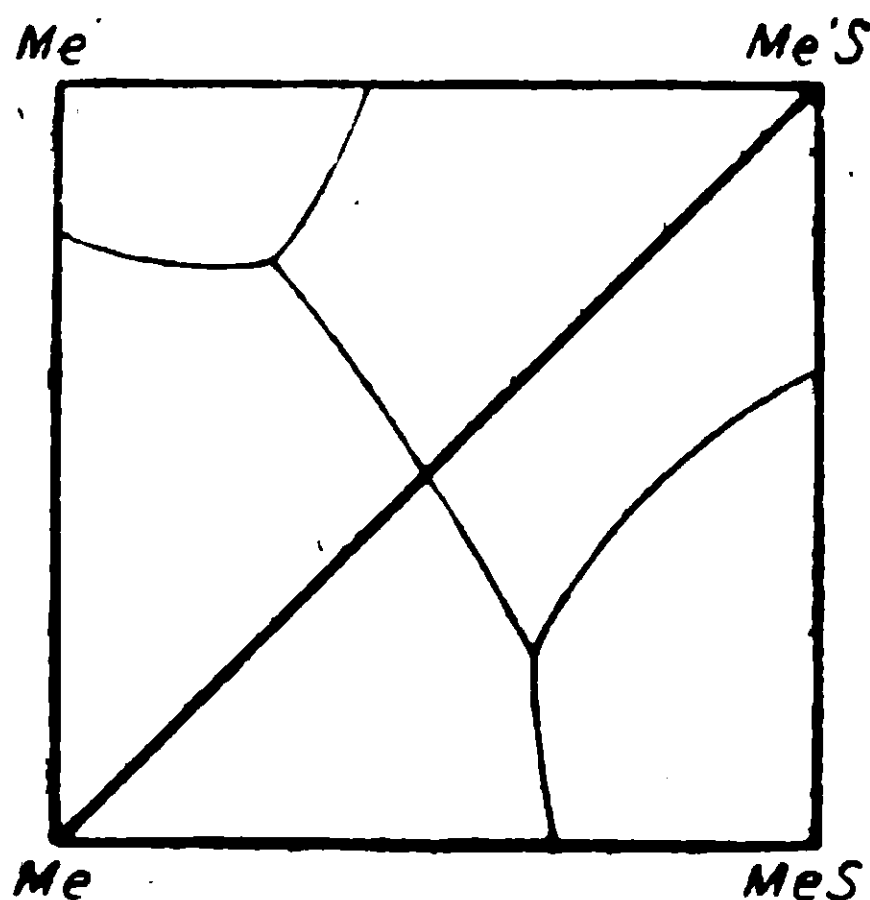



Fig. 1.

Se i due sistemi ternari di cui si tratta hanno le caratteristiche indicate nello schema della fig. 1 (cioè miscibilità completa allo stato liquido e completa non miscibilità allo stato solido), alla separazione di un solido segue prima quella di due, e poi quella di tre, ed i miscugli completamente solidificati hanno la struttura solita delle miscele ternarie. E cioè, salvo il caso di speciali fenomeni molto spiccati di liquazione, essi consisteranno di conglomerati omogenei contenenti sempre le due sostanze a destra del segno di eguaglianza e l'una o l'altra delle due a sinistra, a seconda della composizione del miscuglio originario. Da conglomerati simili non è possibile poter ottenere con facilità il metallo desiderato. Solo nel

(1) Roozeboom, Die heter. Gleichg., III, 2, pag. 262.

caso che la superficie di separazione di Me, se Me è il primo a solidificare, o quelle degli altri costituenti se Me è l'ultimo a solidificare, sono molto sviluppate, e tra Me e liquido in equilibrio, nel primo caso, Me e solidi separatisi, nel secondo, esiste una sufficiente differenza di densità, sarà possibile, arrestando il raffreddamento a una temperatura conveniente, separare ed ottenere allo stato puro una gran parte di Me.

È evidente poi che, se Me può sciogliere allo stato solido Me', oppure Me'S oppure MeS, non da tutti i miscugli si potrà ottenere Me puro.

Il miscuglio che contiene Me' ed MeS in rapporto stechiometrico, e quindi contiene la quantità minima di Me' necessaria a ridurre una certa quantità di Me, fa parte della diagonale Me'-MeS e nello stesso tempo dell'altra Me-Me'S: nella rappresentazione grafica adottata esso costituisce il centro del quadrato. Esso solidifica come un miscuglio binario, e a solidificazione compiuta risulta di Me e Me'S. La possibilità di ottenere Me puro è perciò anche in questo caso legata all'esistenza di un eutettico molto vicino a Me'S o a Me.

Le cose procedono molto diversamente se nei sistemi in questione compaiono estese lacune di miscibilità allo stato liquido. Se Me non si mescola nè con Me' nè con MeS, qualunque miscuglio fuso viene ad essere formato di due liquidi, uno costituito da Me puro e l'altro da un miscuglio di Me', Me'S, oppure da Me'S, MeS. Se fra i due liquidi esiste una differenza sufficiente di densità, a solidificazione compiuta i miscugli risulteranno formati di un blocco compatto di Me e di una scoria nettamente separata.

Oltre alla differenza di tensione di zolfo fra i due solfuri, differenza che, come si è visto, determina il senso della (a), si ritrova perciò che al compiersi della reazione in modo completo è necessaria anche una completa non miscibilità di Me, come appunto si era affermato in principio.

Tra i due casi estremi qui considerati (Me completamente miscibile o completamente non miscibile alle altre sostanze partecipanti alla reazione con conseguente rendimento nullo, salvo condizioni speciali, o totale in Me) è naturalmente possibile tutta una serie di

casi intermedii dipendenti dalle caratteristiche dei diagrammi ternari, con rendimenti intermedii in metallo ridotto.

Vedremo in altra occasione quali possono essere queste caratteristiche nei loro tratti generali. Qui basta aver accennato nelle linee fondamentali ai principii che regolano il decorso della reazione (a) e ciò a chiarimento dei risultati sperimentali che saranno riportati.

Tutto quello che si è detto vale naturalmente per sistemi che vengano portati a completa fusione e poi siano fatti solidificare attraversando successivi stati di equilibrio. Considerazioni d'ordine pratico possono però consigliare condizioni diverse di lavoro, e le deduzioni di sopra circa i rendimenti ottenibili vanno allora convenientemente modificate.

Così, per esempio, per quanto si conosce sui rapporti di equilibrio fra Fe e PbS, dovrebbe essere possibile ottenere col processo per precipitazione la massima parte del Pb contenuta nel solfuro. Si sa invece che nelle condizioni ordinarie in cui il processo viene eseguito, solo una parte del Pb passa allo stato metallico, mentre contemporaneamente si forma una metallina il cui tenore in Pb è tanto più basso quanto più alta è la temperatura di lavoro. Gl' inconvenienti del processo a temperatura elevata, con la conseguente perdita di Pb per volatilità, consigliano a condurre l'operazione a temperatura relativamente bassa: la reazione non può allora compiersi nella misura dovuta ed il rendimento in metallo è minore di quello teoricamente possibile.

Altre cause ancora possono influire ad abbassare il rendimento, in maniera che la quantità di metallo ottenibile in base alle considerazioni svolte, e deducibile dal diagramma di stato, rappresenta il rendimento massimo conseguibile nell'operazione di cui si tratta.

Da quanto precede è evidente che il semplice accertamento che l'Al reagisce con un dato solfuro è insufficiente a dare un'idea completa della reazione che si compie.

Quanto alla purezza del prodotto di reazione faremo rilevare che essa, oltre che dai rapporti accennati sopra, dipenderà pure dalla maggiore o minore facilità con cui i due liquidi, metallo e scoria, si separano in due strati.

Infine sul decorso più o meno vivace della reazione avranno influenza (oltre i calori di reazione) la forma (se grande o a piccola superficie) in cui il solfuro metallico vien messo a reagire, la sua volatilità, il suo punto di fusione, e la volatilità del metallo che va a formarsi.

Da tutte queste condizioni dipende che la reazione abbia un decorso lento, oppure un decorso tanto vivace da dar luogo persino ad esplosione.

Le esperienze sono state fatte in maniera diversa dal modo solito di operare nella reazione della termite, e cioè invece di mescolare alluminio e solfuro e poi iniziare la reazione in un punto, si è adoperato come desolforante un bagno di alluminio, allo stesso modo che si pratica per ridurre il rutilo e fabbricare leghe di ferro-titanio.

In un crogiuolo di argilla si poneva la quantità pesata di Al e la si portava a fusione; nel bagno fuso si versava il solfuro, e si innalzava lentamente la temperatura, agitando di tanto in tanto fino a che la reazione si iniziava. Si manteva un po' di tempo il miscuglio in fusione, si agitava, e dopo aver lasciato il tutto in riposo, si lasciava raffreddare.

Nell'apparecchio, durante tutta l'esperienza, era mantenuto un ambiente di gas inerte.

Si riportano per ciascun metallo alcuni dei dati sperimentali ottenuti.

Ag_2S.

Ag_2S adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto Ag_2S : Al	Ag ottenuto gr.	Osservazioni
10	0,7	3:2	8	L'Ag è esente di Al e di S.

La reazione avviene con facilità appena si mette a contatto Ag_2S con Al fuso (temperatura del bagno $= 700^0 - 750^0$).

Cu_2S.

Esperienza N. 1.

Cu_2S adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto Cu_2S : Al	Metallo ottenuto gr.	Osservazioni
50	5,06	3:2	25	Il metallo ottenuto è una lega con 1,5% di Al. La lega è esente di S.

Il Cu_2S adoperato conteneva il 18 % di S; le quantità di Al sono state perciò calcolate in base a questo contenuto di S.

Perchè la reazione avvenga è necessario, dopo aver posto il Cu_2S a contatto dell'Ai fuso, innalzare la temperatura verso i 1000°-1200°.

Esperienza N. 2.

Cu_2S adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto Cu_2S : Al	Metallo ottenuto gr.	Osservazioni
50	10	3:4	37	Il metallo ottenuto è una lega con 11,91 % di Al. La lega è esente di S.

ZnS.

ZnS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto ZnS : Al	Osservazioni
25	8,8	3:2	Il metallo ottenuto è una lega con 26,70 % di Al. La lega è esente di S.

Facendo cadere ZnS in un bagno di Al a 700°–750° non si ha reazione; perchè questa si compia occorre innalzare la temperatura.

Quando s' inizia la formazione di Zn la temperatura del bagno è tanto elevata che gran parte del metallo sfugge allo stato di vapore. La reazione è stata fatta compiere alla temperatura più bassa possibile onde avere una lega il più che possibile ricca di Zn.

CdS.

CdS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto CdS : Al	Osservazioni
25	3	3:2	Il metallo ottenuto è una lega con 19,20 % di Al. La lega è esente di S. La riduzione si compie nelle stesse condizioni indicate per lo Zn.

FeS.

ESPERIENZA N. 1.

FeS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto FeS: Al	Metallo ottenuto gr.	Osservazioni
30	5,30	3:2	15	Il metallo ottenuto è una lega con 95,68 % di Fe e 0,90 % di Al. La lega contiene 1,73 % di S.

Il solfuro adoperato era stato ottenuto da pirite molto pura. Esso conteneva 69,29 % di Fe e 31,40 % di S (calc. per FeS, Fe = 63,64; S = 36,36). Il rapporto FeS: Al è stato calcolato in base alla percentuale di S trovata con l'analisi.

A 700°-750° la reazione fra FeS e Al non s' inizia; occorre perciò innalzare la temperatura dopo l'aggiunta di FeS al bagno.

Esperienza N. 2.

FeS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto FeS: Al	Metallo ottenuto gr.	Osservazioni
30	10,60	3:4	26	Il metallo ottenuto è una lega con 80,2 % di Fe e 15 % di Al. La lega contiene 0,094 % di S.

NiS.

NiS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto NiS: Al	Osservazioni
50	10	3:2	Il metallo ottenuto è una lega con 66,71 % di Al. La lega è esente di S.

Il solfuro adoperato era stato ottenuto per precipitazione da una soluzione di cloruro. La reazione è assai violenta, per modo che gran parte del contenuto del crogiuolo viene proiettato al di fuori.

Si è provato a dare al solfuro una forma più compatta, fondendolo, ma la reazione è stata ugualmente vivace.

CoS.

CoS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto CoS: Al	Osservazioni
50	10	3:2	Si è ottenuta una lega Co-Ai, esente di S. La reazione è violenta come nel caso di NiS.

SnS.

ESPERIENZA N. 1.

SnS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto SnS: Al	Metallo ottenuto gr.	Osservazioni
80	9,5	3:2	55	Il metallo ottenuto è una lega con 1,45 % di Al. La lega è esente di S.

La reazione avviene non appena si ponga a contatto SnS con Al fuso.

ESPERIENZA N. 2.

SnS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto SnS: Al	Metallo ottenuto gr.	Osservazioni
80	20	3:4	55	Il metallo ottenuto è una lega con 7,68 % di Al. La lega è esente di S.

PbS.

ESPERIENZA N. 1.

PbS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto PbS: Al	Pb ottenuto gr.	Osservazioni
100	7,5	3:2	83	Il Pb ottenuto è esente di Al e S.

Esperienza N. 2.

PbS adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto PbS: Al	Pb ottenuto gr.	Osservazioni
100	10	1:1	82	Il Pb ottenuto è esente di Al e di S.

Per queste due esperienze si sono adoperati dei pezzi di galena privati di ganga.

La reazione si compie non appena PbS viene fatto cadere nel bagno.

Sb_2S_3.

Facendo cadere Sb_2S_3 nell'Ai fuso si ha una violentissima reazione. Si è cercato perciò di farla compiere nella stessa maniera di Goldschmidt, ma anche in questo caso essa è molto violenta.

La reazione è di molto effetto e si presta bene come esperienza di lezione.

Bi_2S_3.

Bi_2S_3 adoperato gr.	Al adoperato gr.	Rapporto Bi_2S_3 : Al	Bi ottenuto gr.	Osservazioni
20	2	1:2	11	Il Bi ottenuto è esente di Al e di S. La reazione di compie facilmente come nel caso del Hb.

***

L'esame è stato portato sui solfuri :

PbS, Cu_2S, SnS, CdS, ZnS, Sb_2S_3, Ag_2S, Bi_2S_3, NiS, CoS.

Come si vede dai risultati sopra esposti, essi vengono tutti in larga misura e alcuni completamente desolforati dall'alluminio. È

probabile che un esame sperimentale più esteso del comportamento dei rispettivi sistemi ternari possa indicare la via per ottenere una desolforazione più spinta anche nei casi in cui noi abbiamo constatato che dello zolfo rimane nel metallo ottenuto.

E' degna di nota la desolforazione di ZnS al quale viene attribuito un calore di formazione che, riferito a un atomo di S, è maggiore di quello corrispondente di Al_2S_3.

Per PbS, Cu_2S, SnS, Ag_2S, Bi_2S_3, le quantità di metallo ottenute sono con buona approssimazione le teoriche. Per CdS, ZnS, NiS CoS ciò non è: e questo nei primi due è dovuto alla volatilità del metallo che si forma, nei secondi due alla eccessiva vivacità della reazione che proietta fuori del recipiente una buona parte della massa reagente.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e di Chimica fisica del R. Istituto di Studi Superiori.

I leucoderivati solfitici del triaminotrifenilmetano quali reattivi dell'alcalinità e della dissociazione dei sali

Nota di I. GUARESCHI.

In seguito ad alcune mie ricerche intorno alla natura dei composti solfitici che si formano per l'azione dell'acido solforoso o dei bisolfiti alcalini in presenza di acido cloridrico, sulle basi, e derivati alchilici, del trifenilmetano, fui condotto ad esaminare come si comportino questi coloranti, *decolorati,* in presenza degli alcali, dei bicarbonati alcalini e dei sali ad acidi deboli, più o meno facilmente dissociabili.

Già nel 1912 [1] io ho dimostrato che la fucsina decolorata coll'acido solforoso o reattivo di Schiff era anche un eccellente reattivo

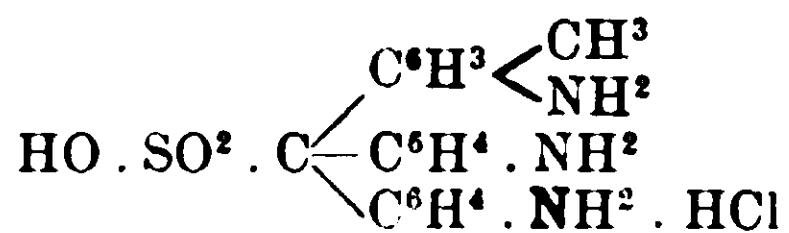
[1] I. Guareschi, Nuova reazione del bromo sensibilissima anche in presenza degli altri alogeni. « Atti R. Accad. delle Sc. di Torino », 1912, t. 47.

per riconoscere il bromo libero non solamente in soluzione acida, ma specialmente quando è allo stato di vapore e fatto passare insieme all'aria sopra una cartina imbevuta del reattivo; si manifesta una bella colorazione azzurro-violetta. Ed in seguito feci notare che questo reattivo poteva servire anche a caratterizzare la presenza dei bromati e degli ipobromiti.

Allora feci pure notare che altre materie coloranti del gruppo del trifenilmetano, convenientemente ridotte, quali la *fucsina* S, il *violetto d'Hofmann* (il vecchio violetto o primitivo), il *metilvioletto* β *extra*, il *metilvioletto rossastro*, il *cristalvioletto* o *violetto cristallizzato* o *cloridrato di esametil p. triaminotrifenilmetano*, potevano essere pure buoni reattivi del bromo ed anche degli ipobromiti ([2]).

In seguito, ho fatto alcune ricerche le quali dimostrano che questi reattivi valgono anche per la ricerca della alcalinità, specialmente per le acque potabili. Si possono fare delle istruttive esperienze di lezione.

Non si conosce ancora la composizione dei composti incolori che si ottengono per l'azione dell'acido solforoso o dei bisolfiti sui colori del trifenilmetano. Può ammettersi che il composto incoloro che si ottiene colla fucsina sia il cosidetto *acido fucsinsolforoso* ([3]):

$$HO.SO^2.C \begin{cases} C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix} \\ C^6H^4.NH^2 \\ C^6H^4.NH^2.HCl \end{cases}$$

e per analogia il leucoderivato solfitico del violetto d'Hofmann avrebbe una formula simile. Queste formole però sono da me ammesse con molta riserva.

L'intensità della colorazione coll'alcalinità delle acque è maggiore quando la molecola del leucoderivato contiene C^2H^5 invece di CH^3, e specialmente quando C^2H^5 vi si trova come $-NHC^2H^5$.

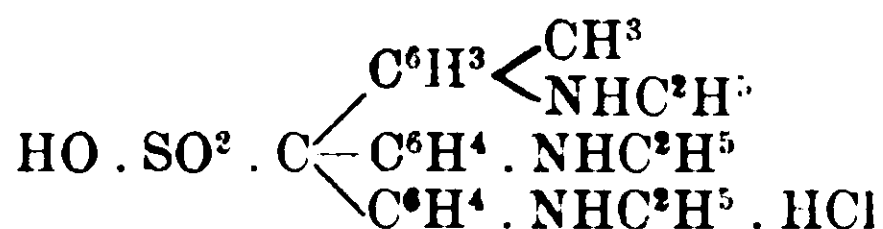
Con questi reattivi non vi è bisogno di concentrare l'acqua per evaporazione, perchè il segno dell'alcalinità si ha direttamente agendo sull'acqua, data la grande sensibilità.

([2]) I. Guareschi, Sulla diffusione del bromo in natura e sua ricerca anche nelle materie organiche. Nota II. « Atti R. Accad. Sc. Torino », 1912, t. 47; Altre osservazioni sulle mie nuove reazioni caratteristiche e sensibilissime del bromo. Nota III. « Atti R. Accad. Sc. Torino », 1912, t. 48.

([3]) A. Hautzsch e G. Ostwald. « Ber. », 1900, t. 33, p. 289.

1. — Violetto d'Hofmann o cloridrato di trietilrosanilina.

Il *violetto di trietilrosanilina* o *cloridrato di trietiltriaminotrifenilmetano* decolorato col gas solforoso sarebbe:

$$HO \, . \, SO^2 \, . \, C \begin{cases} C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 \\ NHC^2H^5 \end{matrix} \\ C^6H^4 \, . \, NHC^2H^5 \\ C^6H^4 \, . \, NHC^2H^5 \, . \, HCl \end{cases}$$

e costituisce un eccellente reattivo per gli alcali, i carbonati alcalini, i bicarbonati alcalino-terrosi e quindi anche per le acque potabili che hanno lievissima reazione alcalina. Però il violetto deve essere decolorato ossia trasformato nel suo leucoderivato per riduzione coi bisolfiti o col gas solforoso, come già dissi nella mia seconda nota sulla ricerca del bromo [1]. Preparo il reattivo nel modo seguente: 1 gr. di violetto Hofmann si scioglie in 100 cm³ di acqua distillata, poi si aggiungono 6 gr. di bisolfito sodico e 10-11 cm³ di acido cloridrico a 1,19. Dibattendo la soluzione, a poco a poco diventa quasi incolora. E' bene che il reattivo non contenga un eccesso di gas solforoso: quello preparato da un certo tempo reagisce meglio.

Se si versa una o due gocce di reattivo in 100 o 150 cm³ di acqua distillata, entro cilindro, e si mescola bene, non si ha nessuna colorazione, nemmeno dopo un'ora. Se invece si versa una o due gocce del reattivo nell'acqua potabile (ad esempio quella di Torino; in acqua del Po, o in acque di pozzi, ecc.), si ha *istantaneamente* colorazione violetta intensa.

Con soluzione diluitissima di carbonato o di idrato sodico si ha la stessa colorazione. Anche colla soluzione diluita di idrato di calcio si produce intensa ed istantanea colorazione violetta. Meglio usare vetri buoni poco o niente alcalini.

[1] Sulla diffusione del bromo in natura e sua ricerca anche nelle materie organiche. Nota II. « Atti R. Acc. Sc. Torino », 1912, t. 47; « Zeit. f. analyt. Chem », 1913, t. 52, p. 545.

[2] In tal modo si può fare anche una esperienza di scuola. In tre tubi da saggio si mette circa 1 gr. dei tre fosfati e 10 cm³ di acqua, poi in ognuno una goccia di reattivo e si agita. Si avrà intensa reazione col fosfato tricalcico, minore col bicalcico e nulla col monocalcico.

Una goccia di reattivo versata e dibattuta in 120 cm^3 di soluzione molto diluita di bicarbonato calcare (contenente circa gr. 0,0013 di CaO) produce istantaneamente una intensa colorazione violetta.

Nella mia nota del 1912 ho fatto osservare che questo reattivo si colora in azzurro col bromo; così è pure cogli ipobromiti e cogli ipocloriti, perchè hanno reazione alcalina. Una goccia di reattivo in 150 cm^3 di acqua contenente delle traccie minime di ipoclorito di calcio o di sodio produce istantaneamente una magnifica colorazione azzurro-violetta, come si ha col bromo, ma più rapida. Non si può però confondere la reazione con quella del bromo, perchè in questo caso si opera sempre in soluzione acida (per acido cromico, acido solforico, ecc.) o sul vapore che se ne elimina.

Il reattivo funziona benissimo anche quando è da lungo tempo preparato. Il colore aderisce molto al vetro.

Quando l'alcalinità è debolissima: 1: 100.000 o 1: 200.000, allora basta una gocciolina piccola di reattivo; un eccesso di reattivo versato subito, danneggia la reazione.

Con 1 mgr. di NaOH in 200 cm^3 di acqua distillata, cioè 1 : 200.000. si ha ancora una netta colorazione violetta, se si aggiunge solo una piccola quantità di reattivo.

Questa sensibilità è superiore a quella che si avrebbe adoperando il tornasole od altro indicatore.

Con questo reattivo si dimostra facilmente la reazione alcalina dei fosfati bimetallici, dei borati, dei sali di piombo (acetato neutro e basico), dell'acetato di sodio, ecc. Basta sciogliere un poco del sale entro un cilindro, diluire, se si vuole, sino a 100 cm^3 e versarvi una goccia di reattivo. Dopo pochi istanti si ha una colorazione azzurro-violacea. Anche colla soluzione di *solfato basico di chinina* si ha colorazione intensa, ed ancor più colle soluzioni diluite di *anilina*.

Invece con sali veramente neutri, quali il cloruro di sodio, non si ha colorazione alcuna, anche dopo mezz'ora, lievissima colorazione dopo molto tempo, nel qual caso si ha anche coll'acqua distillata.

Agitando con acqua il *fosfato tricalcico* ed aggiungendovi una goccia del reattivo, dopo pochi minuti si osserva intensa colorazione azzurro violacea; si dimostra la reazione alcalina anche col *fosfato bicalcico*, ma molto meno intensa; nessuna reazione, o lievissima col tempo, col *fosfato monocalcico*.

Il fosfato di magnesio ed il fosfato ammonico-magnesico dimostrano pure reazione alcalina col mio reattivo.

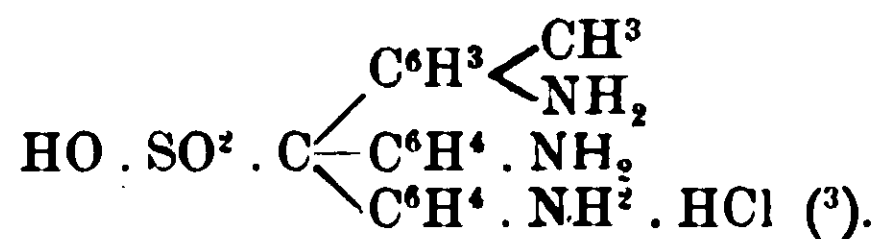
E' noto che il carbonato di calcio, anche purissimo, reagisce lievemente alcalino al tornasole ed alla fenolftaleina. Ma reagisce molto più intensamente alcalino col mio reattivo.

Ho saggiato questo reattivo, ed altri derivanti dal trifenilmetano, con numerose sostanze minerali e con sostanze organiche azotate e riferirò in una seconda nota.

Come esporrò in una seconda comunicazione, con questo reattivo si può dimostrare la decomposizione idrolitica di diversi composti minerali ed organici.

Può essere utilizzato per reazioni microchimiche degli albuminoidi, di taluni aminoacidi ecc. (1). In pochi istanti si può dimostrare la differenza fra l'amido di frumento e l'amido di riso; quest'ultimo contiene sempre più o meno di materie albuminoidi e ne dà netta la reazione col mio reattivo, mentre invece l'amido di frumento che non contiene albuminoidi non dà la reazione.

2. — **Fucsina decolorata col gas solforoso o coi bisolfiti** (2).

$$HO . SO^2 . C \begin{cases} C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 \\ NH_2 \end{matrix} \\ C^6H^4 . NH_2 \\ C^6H^4 . NH^2 . HCl \end{cases}$$ (3).

Se in 100 o 150^3 di acqua potabile (acqua potabile di Torino, acqua del Po, acqua di pozzo, ecc.) si versa, e poi si agita, una goccia del reattivo fucsinico, si manifesta subito una bella colorazione rosa. Nelle stesse condizioni coll'acqua distillata si ha pure la reazione, ma dopo 5-10 minuti. La reazione si ha egualmente con acque contenenti gli ipobromiti od ipocloriti alcalini, o l'ipoclorito di calcio.

(1) Si vegga la mia Memoria letta alla R. Accademia di Agricoltura: Di alcuni errori sulla localizzazione dei composti chimici nei semi di frumento e di riso e sul cosidetto aleurone. « Annali della R. Accad. di Agric. di Torino », 1918.

(2) Il reattivo si prepara come già dissi nel 1912.

(3) Io ammetto questa formola, come le altre, con riserva.

Si ottiene pure con traccie di acqua di calce, perchè questi sali hanno reazione alcalina. Se si versano una o due goccie di reattivo in 100 cm³ di soluzione diluitissima di bicarbonato di calcio $CaH^2(CO^3)^2$, a poco a poco si manifesta la colorazione rosea.

Il mio reattivo pel bromo e per gli ipobromiti e pei bromati vale dunque anche per gli ipocloriti. Ma nel caso degli ipocloriti la reazione è dovuta all'alcalinità, mentre la ricerca del bromo si fa in soluzione acida o sul vapore. Il reattivo non vale dunque a scoprire gli ipocloriti nelle acque potabili.

Che questo colore di anilina decolorato col gas solforoso ritornasse al suo colore naturale per l'azione degli alcali era noto; e lo ricorda anche Grey quando vuol riconoscere col reattivo di Schiff la formazione di aldeide per fermentazione anaerobica del glucosio col *bacillus coli communis* [1].

3. — Cloridrato di pararosanilina decolorato coi bisolfiti.

Si prepara il reattivo come il precedente.

Se si versa 1-2 goccie di reattivo in 150 cm³ di acqua potabile, si osserva istantaneamente una bella colorazione rosa; nelle stesse condizioni con acqua distillata si ha una lievissima colorazione rosea solamente dopo 5 a 10 minuti.

Bastano traccie minime di ipobromito di sodio o di ipoclorito di calcio per produrre una intensa colorazione violetta. Ma in questi casi certamente la reazione è dovuta alla maggiore alcalinità dovuta agli ipocloriti.

Se ad una soluzione diluitissima di bicarbonato di calcio si aggiunge qualche goccia del reattivo, si manifesta quasi subito una colorazione rosea; ma molto meno rapida e intensa che non col violetto d'Hofmann decolorato.

(1) E. Ch. Grey, The production of acetaldehyde during the anerobic fermentation of glucose by « bacillus coli communis » in « Biochem. Journal », 1913, t. VII, p. 360.

4. — Metilvioletto β o cloridrato di pentametil-p-rosanilina (metilvioletto rossastro) decolorato.

$$HO \,.\, SO^2 \,.\, C \begin{cases} C^6H^4N(CH_3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4NHCH^3 \,.\, HCl. \end{cases}$$

Questo colorante è un eccellente reattivo per riconoscere l'alcalinità di un liquido e quindi anche per le acque potabili. Bisogna prima ridurre il colorante in leucoderivato. Io adopro la soluzione seguente:

Metilvioletto β extra . . .	0,5	gr.
Acqua distillata	1000	»
Bisolfito di sodio	6	»
Acido cloridrico a 1,19 . .	5,5	»

Questa soluzione incolora o quasi si conserva bene. Dopo quasi due anni, la soluzione che ho ancora, è giallognola, ma dà benissimo le reazioni.

Questo violetto, detto anche violetto d'Hofmann, benchè non sia il vero e primitivo violetto d'Hofmann, che sarebbe un trietilderivato della rosanilina, decolorato col bisolfito, è, come dicevo, un eccellente reattivo per gli alcali. Una soluzione di NaOH in acqua al 1 : 100.000 si colora in bel violetto con una o due goccie di reattivo e dà netta la reazione ancora a 1 : 200.000 ed anche più diluita.

Coll'acqua distillata non produce colorazione o lievissima, ma coll'acqua potabile dà la bella colorazione violetto-rosea. Con una goccia di reattivo in 100 a 150 cm³ si ha istantaneamente colorazione violacea intensa coll'acqua potabile e solamente dopo alcuni minuti una lievissima colorazione coll'acqua distillata.

Manifesta bene la colorazione violetta colle soluzioni diluite dei fosfati bisodico e trisodico; come pure coll'acqua di calce, ma meno intensamente che non la colorazione prodotta dal vecchio violetto d'Hofmann.

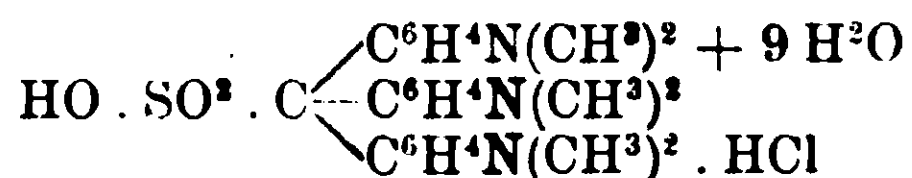
Se a 100-150 cm³ di una soluzione molto diluita *di bicarbonato di calcio* si versa una goccia del reattivo, si ha una colorazione azzurra come gli alcali, ma meno pronta e meno intensa di quella che dà il violetto d'Hofmann.

Una cartina imbevuta del reattivo e posta nel vapore di bromo o di cloro nulla dà di veramente caratteristico.

Se si versa il reattivo in acqua distillata contenente piccola quantità di ipoclorito di sodio o ipoclorito di calcio, si manifesta colorazione azzurra. Se l'acqua contiene traccie di *cloro libero,* come nell'*acqua di cloro,* il liquido si colora pure in azzurro.

5. — Violetto cristallizzato (krystallviolet)

o *cloridrato di esametil-p.rosanilina* $C^{25}H^{30}N^3Cl$, ossia:

$$HO.SO^2.C \begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2 + 9\,H^2O \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2.HCl \end{cases}$$

Questa materia colorante si presta pure bene alla ricerca degli alcali.

Il reattivo si prepara in modo affatto simile ai precedenti ([1]):

Violetto cristallizzato . . .	0,5	gr.
Acqua distillata	500	cm³
Bisolfito di sodio	5	gr.
Acido cloridrico a 1,19 . . .	5	cm³

Se in 100 a 150 cm³ di acqua potabile si versa una goccia del reattivo, istantaneamente si ha colorazione violetta intensa. Coll'acqua distillata nelle stesse condizioni non si ha nulla; lievissima colorazione dopo mezz'ora.

Se l'acqua distillata contiene traccie di ipoclorito o di acqua di cloro, si ha colorazione azzurra.

Se l'acqua distillata contiene traccie di bromo libero, si ha pure una pronta colorazione azzurra. Si comporta pressochè come l'antico violetto d'Hofmann.

Una cartina imbevuta del reattivo si colora in azzurro chiaro quando è immersa nel vapore di bromo, ma ha nulla di caratteristico e non può servire come reattivo del bromo.

Invece può servire a svelare delle piccolissime quantità di ipocloriti nelle acque; ma serve meglio il violetto d'Hofmann trietilico: la colorazione data dal violetto d'Hofmann è più bella e più intensa.

([1]) Loc. cit., Nota III.

Così pure si comporta col *bicarbonato di calcio.*

G. A. Le Roy [1] ha trovato nell'*esametiltriaminotrifenilmetano* o *violetto cristallizzato* un buon reattivo per riconoscere gli ipocloriti nelle acque potabili. Però io credo che possa nascere qualche confusione colla alcalinità, per il fatto che anche le acque potabili, o per la loro alcalinità, o per la dissociazione dei sali, producono una colorazione molto somigliante, un poco più lenta a svilupparsi, ma ad ogni modo una colorazione si ha anche quando non vi sono gli ipocloriti.

La preparazione del reattivo come l'ho indicata io nel 1912, cioè la scolorazione del cristal-violetto, è molto più semplice che non quella indicata dal Roy. La diversità dei risultati che io ho ottenuto può dipendere dal diverso modo di preparare il reattivo; io ho decolorato il violetto coll'acido solforoso ed il Roy ha adoperato il cloridrato di esametiltriaminotrifenilmetano preparato sia dall'ortoformiato di etile sia dal tetrametildiaminobenzidrolo, sia riducendo il violetto cristallizzato con zinco e acido cloridrico. Io non ho preparato il reattivo secondo questi metodi e non posso dire con sicurezza se si comporta in tutto identicamente al mio.

Da quanto ho esposto si può concludere:

1. I derivati solfitici del triaminotrifenilmetano, e specialmente il violetto d'Hofmann trietilico, decolorato col bisolfito, costituiscono dei buoni reattivi per l'alcalinità anche in quei casi in cui il tornasole od altre materie coloranti non servano bene. Si evita la concentrazione dell'acqua a piccolo volume.

Ho fatto delle esperienze di confronto con la tintura di tornasole, con la fenolftaleina, ecc., ma indubbiamente la sensibilità e bellezza della reazione è molto maggiore colle materie coloranti da me indicate.

2. Molti sali e specialmente quelli ad acido debole quando sono in soluzione diluitissima reagiscono assai bene col mio reattivo o violetto di Hofmann trietilico decolorato. Queste reazioni possono servire a dimostrare la dissociazione di sali quali i borati, i fosfati, ecc. e nella microchimica, come esporrò in una seconda Nota.

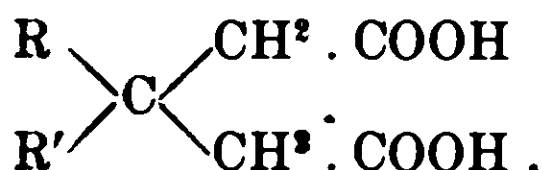
Torino. — R. Università. Laboratorio di Chimica farmaceutica e tossicologica. Marzo 1918.

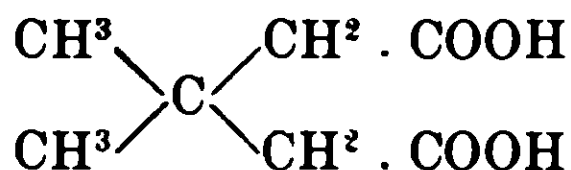
[1] « C. R. », 1916, t. 163, p. 226.

Nuovi acidi ββ-dialchilglutarici.

Nota di I. GUARESCHI.

In una mia prima nota (¹) ho esposto un metodo generale per ottenere dei nuovi acidi glutarici e precisamente gli acidi ββ-dialchilici:

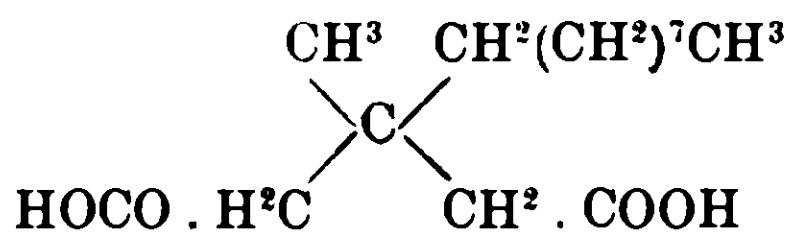
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2 . COOH \\ CH^2 . COOH \end{matrix} ,$$

dei quali non era conosciuto che l'acido ββ-dimetilglutarico:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2 . COOH \\ CH^2 . COOH \end{matrix}$$

ottenuto con metodi più difficili da mettersi in pratica e di rendita assai piccola.

Col mio metodo invece si ottiene l'acido ββ-dimetilglutarico ed omologhi in quantità quanto si vuole.

I derivati glutarici hanno ora importanza anche per la biologia; derivati glutarici quali la glutamina, l'acido glutaminico, l'acido ossiglutarico (²) trovansi fra i prodotti di scissione delle sostanze albuminoidi.

Ha pure importanza il fatto che molti di questi acidi sono isomeri con gli acidi omologhi superiori dell'acido succinico i quali si trovano fra i prodotti di ossidazione dei grassi; tale sarebbe il mio acido *metilnonilglutarico*:

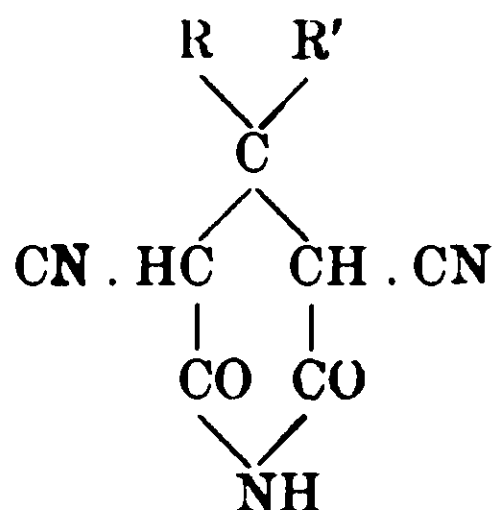
$$\begin{matrix} CH^3 & & CH^2(CH^2)^7CH^3 \\ & \diagdown C \diagup & \\ HOCO . H^2C & & CH^2 . COOH \end{matrix}$$

(¹) I. Guareschi. Acidi ββ-dialchilglutarici e β-alchil-γ-cianvinilacetici. Nota I, « Atti R. Accad. Sc. Torino », 1901, t. XXXVI.

(²) Habermann e Ehrenflad, « Zeits. f. physiol. Chem. ». 1902, t. 35, pag. 231.

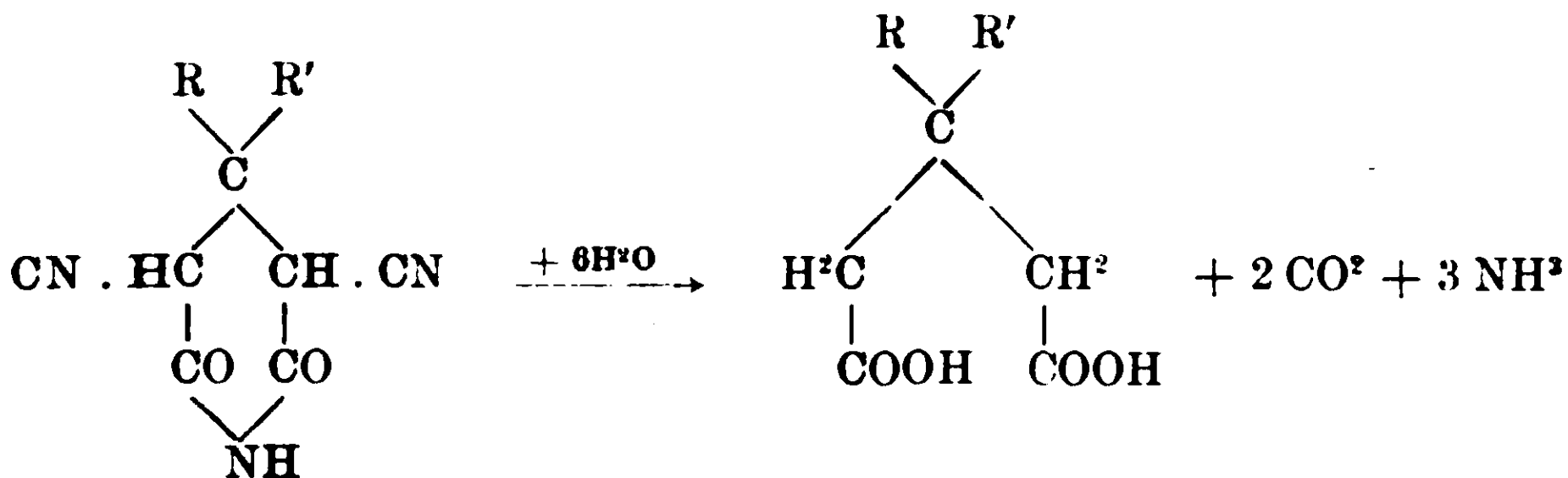
$= C^{15}H^{28}O^4$ e che ora descriverò. Esso è l'omologo inferiore dell'*acido rocellico* $C^{17}H^{32}O^4$.

Gli acidi glutarici bisostituiti hanno oggi grande importanza anche per le relazioni che si osservano coi prodotti ottenuti dalla canfora e dalla santonina ed è probabile che si otterranno per sintesi dei corpi simili a questi.

Il mio metodo generale consiste nel preparare prima le $\beta\beta$-dialchil-$\alpha\alpha'$-dicianglutarimidi:

```
          R   R'
           \ /
            C
           / \
  CN . HC     CH . CN
        |     |
        CO    CO
          \  /
           NH
```

e poi nell'idrolizzare questi composti per ebollizione con acido solforico al 60 %.

La reazione generale è la seguente:

```
                                            R   R'
        R   R'                               \ /
         \ /                                  C
          C                                  / \
         / \                                /   \
CN . HC     CH . CN   + 6H²O ---->   H²C         CH²    + 2 CO² + 3 NH³
      |     |                         |           |
      CO    CO                        COOH        COOH
        \  /
         NH
```

Questo è l'unico metodo generale che si abbia per preparare tutti gli acidi $\beta\beta$-dialchilglutarici, e può essere riassunto colle trasformazioni seguenti:

Questo metodo serve per preparare anche degli acidi glutarici a peso molecolare molto elevato quale è l'acido *metilnonilico* sopraccennato:

$$\begin{matrix} C^9H^{19} \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2 . COOH \\ CH^2 . COOH. \end{matrix}$$

Nella mià prima nota ho descritto gli acidi ββ-dimetilglutarico, ββ-metiletilico, ββ-metilpropilico, ββ-metilbutilico e ββ-dietilico. Questi miei acidi trovansi ora accennati anche in recenti trattati di chimica, quali a cagion d'esempio, quelli di Richter-Anschütz (1) e di V. Meyer-Jacobson (2).

Essendochè molto probabilmente non riprenderò più questo studio, così era pubblico queste vecchie ricerche, già fatte sino dal 1902.

1. — Acido ββ-dipropilglutarico.

Gr. 2 di ββ-dipropil-αα'-diciangIutarimide, della formula:

(1) V. Richter-Anschütz, Traité de Chim. org., trad. frane., 1910, voi. I, pag. 629.

(2) V. Meyor e Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., 1909, 2. ediz., voi. I, Parte II, p. 387.

furono fatti bollire per 3 ore con 30 cm^3 di acido solforico al 60 %. A poco a poco tutto si scioglie con effervescenza. Dopo 2-3 ore la reazione è terminata. Lasciato raffreddare il liquido si ha una crosta cristallina e degli aghi bianchi. Diluisco con acqua ed estraggo con etere, il quale lavato e distillato lascia un bel residuo bianchissimo cristallino che pesa 1,55, mentre la teoria dà 1,7. In altre preparazioni ottengo 1,6 gr. di prodotto.

L'acido ββ-dipropilglutarico puro fonde a 112°-113°. Cristallizza bene dall'acqua bollente. In un'altra preparazione da 3,1 gr. di ββ-dipropildicianglutarimide ottenni 2,5 di acido (teoria 2,63).

Gr. 0,1640 di sostanza diedero 0,3710 di CO^2 e 0,1368 di H^2O, cioè:

Calcolato per $C^{11}H^{20}O^4$: C = 61,11 H = 9,25 ;

Trovato : C = 61,68 H = 9,2.

Quest'acido cristallizza bene dall'acqua bollente. E' solubile nell'alcool e nell'etere, pochissimo nell'acqua fredda. Fonde a 112°-113° e scaldato più oltre si volatilizza senza lasciare residuo e rimane incoloro. 1 vapori eccitano la tosse. Fonde nell'acqua bollente. Il suo sale ammonico è solubilissimo.

La soluzione del sale ammonico dà le reazioni seguenti:

col *cloruro di calcio* nessun precipitato a freddo, ma a caldo si ha istantaneamente precipitato cristallino che ricorda l'ossalato calcare e che difficilmente si ridiscioglie a freddo;

col *nitrato d'argento* precipitato bianco quasi insolubile anche a caldo e formato da minutissimi aghi;

col *cloruro di bario* non precipita nè a freddo nè a caldo;

col *solfato di rame* precipitato abbondante azzurro-verdognolo microcristallino;

col *solfato di zinco* dà precipitato anche in soluzione molto diluita ed il precipitato è insolubile nell'acqua anche bollente.

Questo sale di zinco dell'acido ββ-dipropilglutarico è anidro e fu analizzato:

Gr. 0,2431 di sale secco a 110° diedero 0,0718 di ZnO.

Cioè:

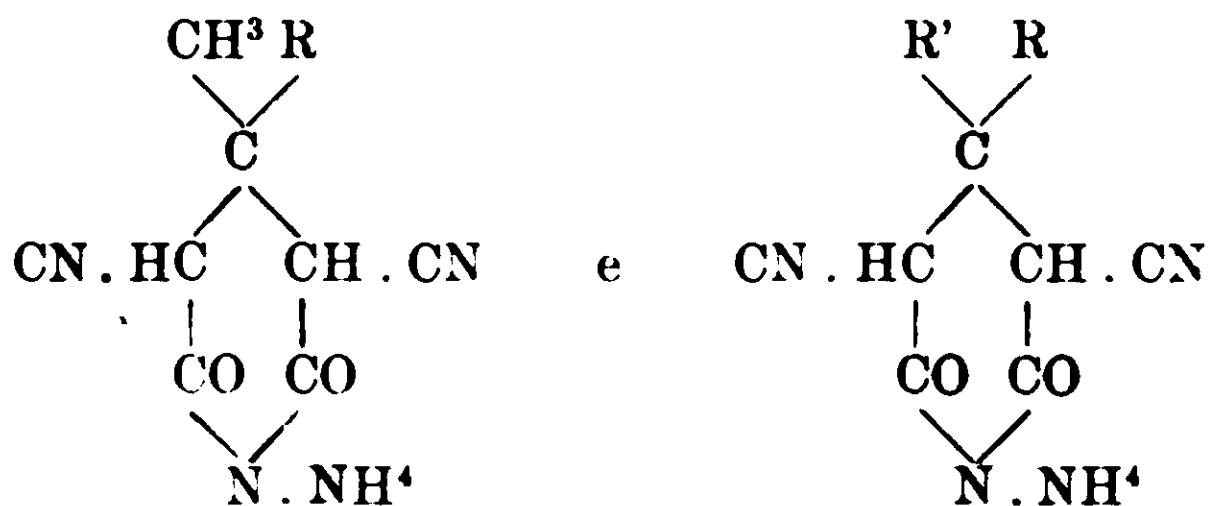
Calcolato per $C^{11}H^{18}O^{4}Zn$: Zn % 23,40;

Trovato: Zn % 23,27.

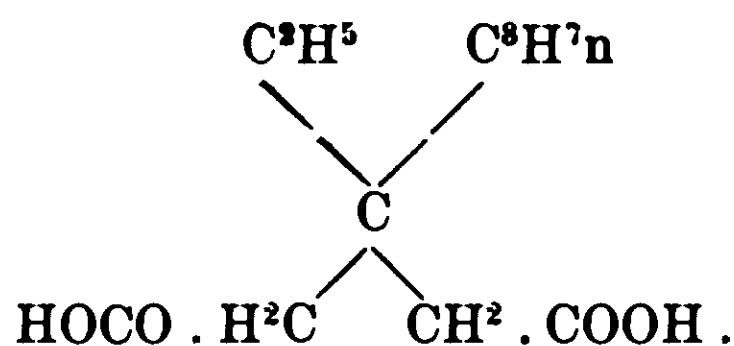
Col *cloruro ferrico* la soluzione del sale ammonico dà abbondante precipitato giallastro voluminoso.

Questo acido anche accuratamente neutralizzato con ammoniaca, oppure lasciata la soluzione lievemente acida ancora, non sviluppa affatto il *propano* $C^{3}H^{8}$, il quale invece, come ho dimostrato sino dal 1901 [1] si sviluppa quando si neutralizza con ammoniaca la ββ-dipropil-αα'-dicianglutarimide dalla quale proviene l'acido ββ-dipropilglutarico. In modo simile si comportano gli altri acidi ββ-alchilglutarici

E' sempre per me un problema curioso questo, che mentre i composti:

```
      CH³ R                       R'  R
        \/                         \/
        C                          C
       / \                        / \
CN.HC     CH.CN      e     CN.HC     CH.CN
   |       |                  |       |
   CO     CO                  CO     CO
     \   /                      \   /
      N.NH⁴                      N.NH⁴
```

essendo $R = C^{2}H^{5}$, $C^{3}H^{7}$, ecc. e $R' = C^{2}H^{5}$, $C^{3}H^{7}$, ecc. si scompongono con sviluppo di $C^{n}H^{2n+2}$, i sali di ammonio degli acidi dialchilglutarici corrispondenti non si alterano.

[1] I. Guareschi, Sintesi di composti piridinici e trimetilenpirrolici. « Mem. R. Acc. Torino », 1901, II, voi. L., p. 268.

2. — **Acido ββ-etilpropilglutarico.**

Scaldando 1 p. di ββ-etilpropildicianglutarimide con 20 p. di acido solforico concentrato si manifesta viva effervescenza con sviluppo di anidride carbonica, prima ancora che il liquido veramente bolla. Dopo circa 3 ore la reazione è terminata. Per raffreddamento si separa alla superficie un olio che si solidifica in crosta cristallina. Separata la crosta si estrae il liquido coll'etere. Si ottiene circa il 90 % di prodotto che si ricristallizza bene dall'acqua bollente.

L'acido ββ-etilpropilglutarico cristallizza in aghi appiattiti o in lunghe lamine, incolore. Ha reazione acidissima. E' poco solubile nell'acqua fredda, solubile in alcool ed etere. Fonde a 71°-72° in liquido incoloro.

Il sale d'argento diede:

Gr. 0,4887 fornirono gr. 0,2520 di Ag. Da cui:

Calcolato per $C^{10}H^{16}Ag^{2}O^{4}$: Ag % 51,88;

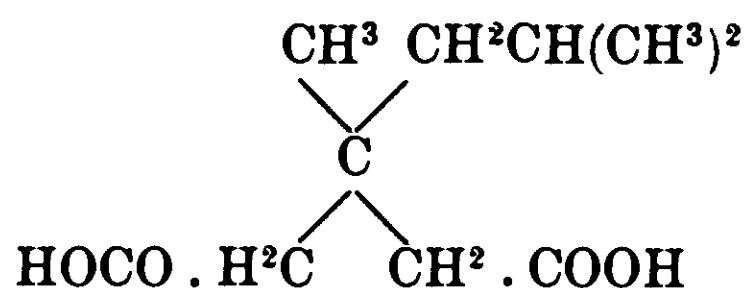
Trovato: Ag % 51,56.

L'acido nel vuoto sull'acido solforico, non perde di peso.

Gr. 0,0532 richiesero 5,25 cm³ di soluzione $\frac{N}{10}$ di NaOH da cui:

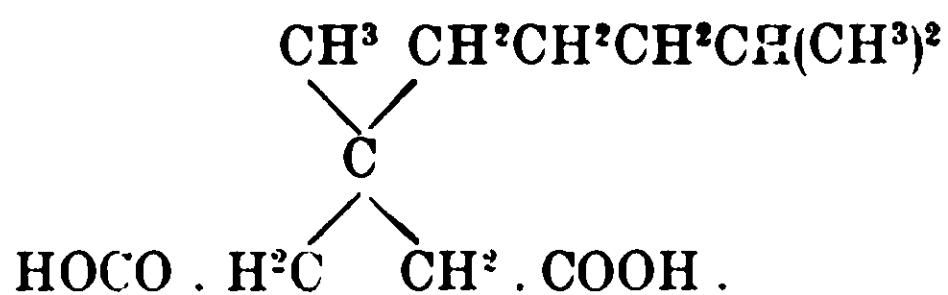
Calcolato per $C^{8}H^{16}COOH$: NaOH % 39,6;

Trovato: NaOH % 39,5.

3. — **Acido ββ-metilisobutilglutarico.**

Questo isomero dell'acido metilbutilglutarico già descritto, si ottiene facendo bollire per 3 a 4 ore 2,5 gr., di metilisobutil-αα'-dician-

glutarimide fusibile a 241°-242°, con 50 cm^3 di acido solforico al 60 %. Si nota effervescenza per CO^2 sviluppato, poi la massa si scioglie, il liquido intorbida e alla superficie si separa un olio. Dopo raffreddamento si diluisce il liquido e si estrae con etere il quale dopo essere stato ben lavato e distillato fornisce un residuo oleoso che poi cristallizza. Il prodotto seccato nel vuoto sull'acido solforico pesava 2,1; quantità teorica 2,16.

Non contiene azoto e fonde a 63°-65°.

4. — **Acido ββ-metilisoessilglutarico.**

3 gr. di metilessildicianglutarimide furono fatti bollire con 60 cm^3 di acido solforico al 60 %. Si opera come fu detto precedentemente. Ottengo 2,5 gr. di prodotto, mentre la teoria dà 2,6. Si forma dunque anche qui la *quantità teorica*. Il nuovo acido cristallizza dall'alcool e anche da molt'acqua bollente. Fonde a 62°-63°.

La soluzione acquosa neutralizzata con ammoniaca fornisce il sale d'argento bianchissimo.

Il nuovo acido che cristallizza dall'acqua, è solubile in circa 440 p. di acqua a 15°.

Questo sale d'argento dell'acido ββ-metilisoessilglutarico fu analizzato:

Gr. 0,1900 fornirono gr. 0,0920 di Ag. Cioè:

Calcolato per $C^{12}H^{20}Ag^2O^4$: Ag % 48,6;

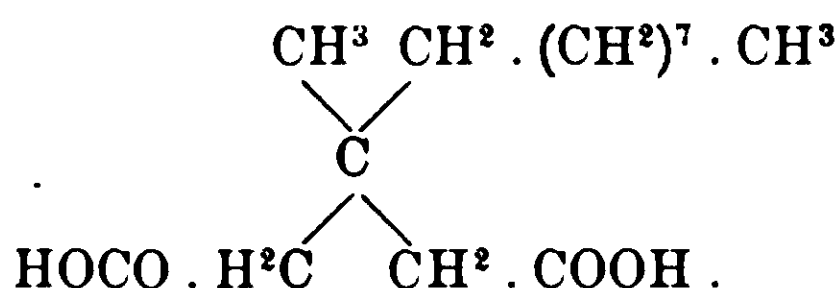
Trovato: Ag % 48,3.

Nelle stesse condizioni dall'acido neutralizzato e trattato col solfato di zinco si ha il sale di zinco.

Gr. 0,4706 fornirono gr. 0,1323 di ZnO. Cioè:

Calcolato per $C^{12}H^{20}ZnO^4$: Zn % 22,15;

Trovato: Zn % 22,5.

5. — **Acido ββ-metilnonilglutarico.**

Gr. 5,5 di ββ-metilnonil-αα'-dicianglutarimide furono fatti bollire per circa 9 ore con 100 cm^3 di acido solforico al 60 %.

L'imide fonde e sta alla superficie come un olio. Agitando la miscela si sviluppa CO^2. Dopo raffreddamento si ha una crosta cristallina che si estrae con etere. Dall'etere si hanno larghe lamine incolore: grasse al tatto, quasi affatto insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool e nell'etere. Quest'acido fonde a 46°,5-47°,5.

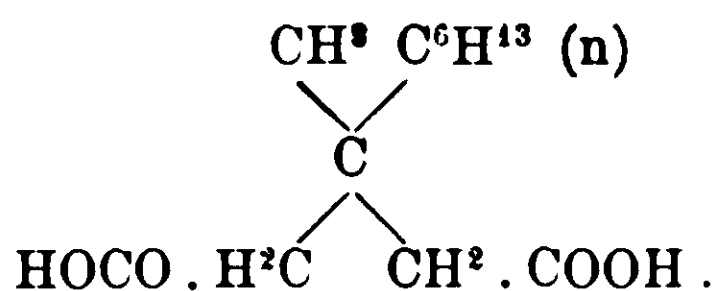
L'acido ββ-metilnonilglutarico è anidro.

Gr. 0,1100 di sostanza disseccata su $CaCl^2$ fornirono 0,2680 di CO^2 e 0,1055 di H^2O.

Cioè:

Calcolato per $C^{15}H^{28}O^4$: C = 66,17 H = 10,29 ;

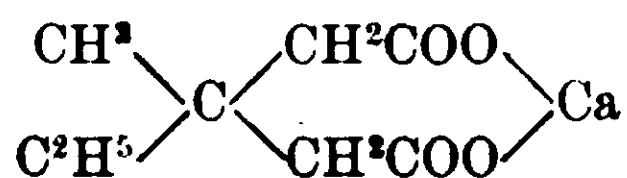
Trovato : C = 66,45 H = 10,65.

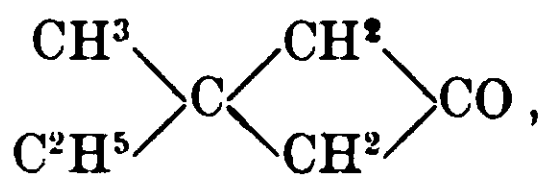
6. — **Acido ββ-metilessilglutarico.**

Gr, 6,6 di *ββ-metilessil-αα'-dicianglutarimide* furono fatti bollire a ricadere con 130 cm^3 di acido solforico al 60 %. Dopo un quarto d'ora di ebollizione la sostanza è sciolta, forma un olio alla superficie poi si intorbida. Si sviluppa CO^2. Dopo 4 ore ½ la reazione è terminata. Si diluisce e si estrae con etere, il quale ben lavato e distillato lascia un residuo oleoso che poi cristallizza e si dissecca nel vuoto sull'acido solforico. Il prodotto pesa 5,5 mentre la teoria indica

5,7 gr. Fonde a 50°-60°; ma contiene ancora un poco di azoto e perciò lo rifaccio bollire ancora per 3 ore con 40 cm^3 di acido solforico al 60 %. Operando come ho già detto ottengo il prodotto puro cristallino che fonde a 52°-53° e pesa 5,3 gr. Si può ricristallizzare dall'alcool diluito.

Inutile ora che io accenni ad altri acidi simili preparati col medesimo metodo.

Avevo incominciato lo studio dei sali di calcio di questi acidi con lo scopo di ottenere dei chetoni ciclici con due radicali alcolici legati al medesimo atomo di carbonio. Dall'acido *ββ-metiletilglutarico* ottenni il sale di *calcio* anidro:

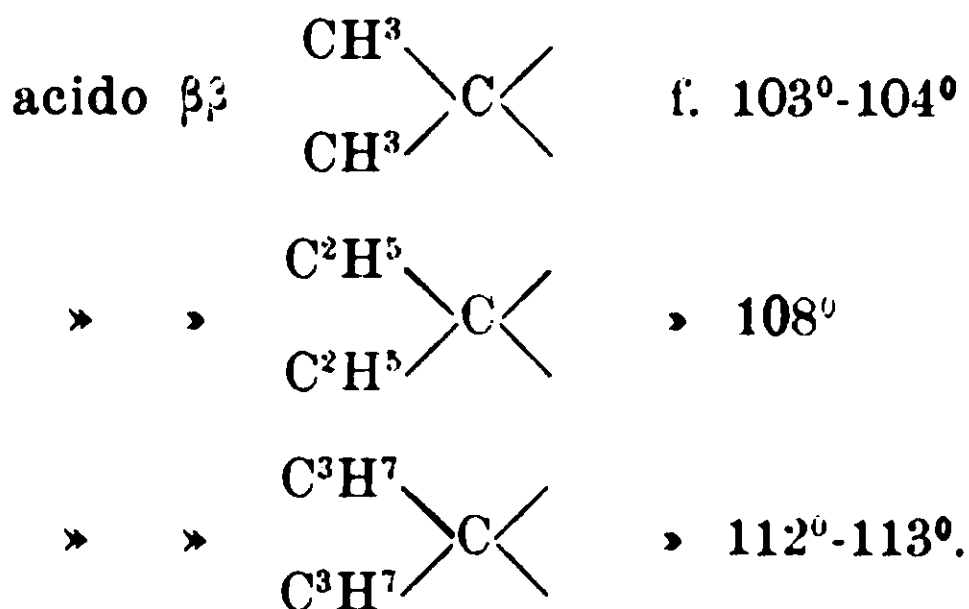
$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup CH^2COO \diagdown & \\ & C & & Ca \\ C^2H^5 \diagup & & \diagdown CH^2COO \diagup & \end{matrix}$$

e con 7 ½ H^2O, per ottenere il *chetone*:

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup CH^2 \diagdown & \\ & C & & CO, \\ C^2H^5 \diagup & & \diagdown CH^2 \diagup & \end{matrix}$$

ma ho dovuto interrompere queste ricerche.

Se si confrontano i punti di fusione dei vari acidi da me ottenuti e descritti nella prima e in questa seconda comunicazione si osservano alcune relazioni, benchè di lieve importanza:

acido ββ $\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup \\ & C & \\ CH^3 \diagup & & \diagdown \end{matrix}$ f. 103°-104°

» » $\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown & & \diagup \\ & C & \\ C^2H^5 \diagup & & \diagdown \end{matrix}$ » 108°

» » $\begin{matrix} C^3H^7 \diagdown & & \diagup \\ & C & \\ C^3H^7 \diagup & & \diagdown \end{matrix}$ » 112°-113°.

Vi è un accrescimento graduale di 4°.

Acido ββ	$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > C <$	f. 87°
» »	$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > C <$	» 108°
» »	$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix} > C <$	» 71°-72°.

Il derivato dietilico ha il punto di fusione più alto.

Acido »	$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > C <$	f. 92°
» »	$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix} > C <$	» 71°-72°
» »	$\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix} > C <$	» 112°-113°.

Restando costante un gruppo alcoolico e variando l'altro, si osserva un graduale abbassamento nel punto di fusione eccetto pel derivato metilpropilico:

acido ββ-dimetilico	f. 103°-104°
» » metiletilico	» 87°
» » metilpropilico	» 92°
» » metilbutilico	» 64°-65°
» » metilisobutilico	» 63°-65°
» » metilessilico	» 52°-53°
» » metilnonilico	» 46°,5-47°,5.

Non ho potuto vedere se coi miei acidi ββ $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2 . COOH \\ CH^2 . COOH \end{matrix}$ si hanno le due forme isomere come cogli acidi αα e αα'.

Torino. — R. Università, maggio 1918.

Ricerche sull'acqua di cristallizzazione Composti con $2H^2O$ e con $3H^2O$.

Nota di I. GUARESCHI.

In due mie comunicazioni precedenti [1] del 1914 e 1915 ho seposto le ricerche fatte su molti composti salini contenenti $2H^2O$ quali sono: solfato di calcio e sodio, tartrato di sodio, bicromato di sodio, cloruro di bario, cloruro stannoso, solfato di calcio, nitroprussiato di sodio, cloruro rameico, bromuro e ioduro di sodio, acetato di cadmio, etilidendisolfato potassico, ditionato di sodio e ditionato di bario.

In una terza Nota ho esposto le ricerche su un sale con $5H^2O$ quale è il solfato di rame [2].

Altre ricerche avevo già fatto nel 1912 e 1913 intorno ad altri composti specialmente dei sali ad acidi organici (formiati) per stabilire quale era il loro punto di disidratazione e quali siano quelli che seguono le cosi detta regola di Rosenstiehl, cioè se $2H^2O$ si eliminano contemporaneamente.

Come già dissi, ho fatto allora molte esperienze anche con composti contenenti $3H^2O$, $4H^2O$, $5H^2O$, $7H^2O$ e $24H^2O$ e parte di queste esporrò in prossime comunicazioni.

Formiato di stronzio $(CHO^2)^2Sr + 2H^2O$.

I cristalli di formiato di stronzio sono stabili all'aria. Hasteur [3] dimostrò che questo sale contiene $2H^2O$ e non $4H^2O$ come si credeva prima. Perde tutta la sua acqua a 100^0 colla massima facilità. Però

(1) Ricerche sull'acqua di cristallizzazione. Composti con $2H^2O$. Nota I, « Atti R. Accad. delle Scienze di Torino », voi. XLIX, e Nota II, in « Atti R. Accad. Torino », 1015, voi. 50.

(2) Ricerche sull'acqua di cristallizzazione. Composti con $5H^2O$. Solfato rameico. « Atti R. Accad. », 1915, voi. 50, p. 1125.

(3) « A. Ch. » (3), 1850, t. 31, p. 100.

egli non esperimentò a temperature inferiori a 100°. Trovò 17°/₀ invece di 16,9°/₀.

Io ho preparato un bel campione di formiato di stronzio cristallizzato e l'ho esaminato.

Gr. 1.1340 di sale secco all'aria furono scaldati per 40 ore a 30° in termostato, e perdettero 0,0944, ossia:

Calcolato per $(CHO^2)^2Sr . 2H^2O$ — H^2O : Per 1 H^2O 8,4.

Trovato: » » 8,32.

Continuai a scaldare e dopo 48 ore perdettero in totale 0,1154 cioè 12,80°/₀ e per l'eliminazione di $1^1/_2H^2O$ si calcola 12,6°/₀.

Continuai a scaldare a 30° e dopo 192 ore (8 giorni) perdettero in totale 0,1882 ossia:

Calcolato per — $2H^2O$: Per $2H^2O$ 16,85.

Trovato: » » 16,6.

Scaldato ancora a 40° e 50° il sale non perde più di peso.

Dunque questo sale in termostato a 30° perde:

1 H^2O	in	40 ore	
$^1/_2$ »	in	48 »	
e l'ultima $^1/_2$ »	in	192 »	(8 giorni).

Il sale perde l'acqua anche nella macchina pneumatica a 20 mm. di pressione, temperatura ordinaria e in presenza di acido solforico. Dopo circa 70 ore perde — H^2O, dopo ancora circa 25 ore un'altra $^1/_2$ molecola e solamente dopo più di 100 a 120 ore perde l'ultima $^1/_2$ H^2O,

Dunque anche per questo sale non si verifica la regola di Rosenstiehl.

Il sale anidro lasciato all'aria non ricupera l'acqua di cristallizzazione.

Questo sale ha il *punto di disidratazione* a 30° e perde l'ultima mezza molecola molto più lentamente.

Formiato di zinco $Zn(CHO^2)^2+2H^2O$.

Cristallizza in prismi monoclini isomorfi coi formiati di Mn e di Cd. I cristalli sono stabili all'aria.

Questo sale ben cristallizzato fu scaldato in termostato. Grammi 1,0676 scaldati prima a 30^0 poi a 40^0 e 60^0 non perdettero di peso, ma dopo 24 ore a 70^0 perdettero 0.1097 cioè $10,27^0/_0$ e per l'eliminazione di $1H^2O$ si calcola $9,4^0/_0$. Continuando a scaldare a 70^0 dopo ancora 40 ore perdettero in totale 0,2032, cioè 19,03% e per $2H^2O$ si calcola $18,88^0/_0$.

Dunque per questo formiato si na :

Punto di disidratazione 70^0

Dopo 24 ore . . . . — $1H^2O$
» 40 » la 2^a . . . . H^2O.

Questo formiato a 100^0 dopo 3-4 ore perde tutta l'acqua di cristallizzazione ($18,8^0/_0$) e lasciato all'aria il sale anidro riassorbe $16,2^0/_0$ di acqua, cioè quasi $1^1/_2H^2O$.

Formiato di manganese $(CHO^2)^2Mn+2H^2O$.

Il formiato di manganese già preparato da Göbel, il quale vi ammetteva $4H^2O$, fu poi meglio esaminato da J. Chr. Hensen, il quale avrebbe dimostrato che contiene $2H^2O$; ma vi ha dosato l'acqua solamente per via indiretta.

Lasciato in disseccatore a cloruro di calcio, non perde acqua, e nemmeno in presenza di acido solforico.

Nel vuoto della macchina pneumatica a 10 mm. non perde di peso.

Perde rapidamente tutta l'acqua se si scalda sopra 100^0 :

Grammi 1,0878 scaldati in stufa di vetro col vapore di toluene (108^0) dopo poco più di tre ore perdettero 0,2160, cioé :

Calcolato per — $2H^2O$ Per $2H^2O$ 19,88.

Trovato : » » 19,86.

Il sale anidro stando lungo tempo all'aria ricupera tutte due le sue molecole d'acqua. Gr. 0,8708 di sale anidro ricuperarono $22,4^0/_0$ del peso, il che corrisponde a $2H^2O$.

Il sale contenente $2H^2O$ fu scaldato in termostato a 30^0-50^0-60^0, ma non perdette di peso ; solamente a 70^0 comincia a perdere di peso e perde tutta l'acqua in tempi diversi :

Punto di disidratazione 70°

Dopo 74 ore perde	. . . . . .	1 H^2O
» 46 » »	. . . . . .	$^1/_2$ »
» 168 » »	. . . . . .	$^1/_2$ »

Fu ripetuta l'esperienza a 70° in ambiente limitato di aria, e precisamente in disseccatore con cloruro di calcio. In queste condizioni la perdita dell'acqua è più lenta, ma il risultato è lo stesso che il riscaldamento in libero termostato.

Temperatura di disidratazione 70°

Dopo 66 ore perde	. . . .	1 H^2O
» altre 94 » »	. . . .	$^1/_2$ »
» 286 » »	. . . .	$^1/_2$ »

Dunque anche in questo caso l'ultima $^1/_2$ H^2O si perde molto lentamente.

Il che farebbe dubitare che non sia una mezza molecola che si elimina, ma bensì una molecola intera dal sale rappresentato con formola doppia:

$$[(CHO^2)^2 Mn]^2 + 4H^2O$$

e che successivamente perda $2H^2O$ — $1H^2O$ — $1H^2O$.

Clorato di calcio. $Ca(ClO^3)^2,2H^2O$.

Secondo Mylius e Funk questo sale è deliquescente, fonde verso 100° nella sua acqua di cristallizzazione (talora sotto 100°) e per prolungato riscaldamento perderebbe 14,1 e per $2H^2O$ si calcola 14,83%.

Questi dati sono incompleti ed anche non esatti. Ecco quanto io ho osservato; però in una sola serie di esperienze, perchè dovetti interrompere il lavoro.

Sul cloruro di calcio il clorato di calcio cristallizzato non perde affatto del proprio peso. Così pure sull'acido solforico anche dopo 24 ore.

In termostato a 40° non perde di peso, ma a 50° perde tutta l'acqua.

Grammi 1,0105 di clorato di calcio scaldati a 50° in termostato perdettero dopo 42 ore gr. 0,1477, ossia:

Calcolato per $Ca(ClO^3)^2.2H^2O$: H^2O% 14,83

Trovato : » 14,61

Anche a 99° non perde più del proprio peso.

Il sale sécco lasciato all'aria ricupera presto la sua acqua e cade in deliquescenza.

Dunque il *punto di disidratazione* di questo sale è 50° e non 100° come credevano Mylius e Funk.

Ferrocianuro di potassio. $Fe(CN)^6.K^4+3H^2O$.

Secondo che è indicato da vari scrittori, il ferrocianuro di potassio perde tutta l'acqua di cristallizzazione a 100°. Schroeder [1] ha determinato l'acqua usando dei pesafiltri di varie dimensioni ed ottenne sempre i medesimi risultati. Non dice però a quale temperatura ha determinato l'acqua, ma pare che anche egli abbia scaldato a 100°.

Io ho osservato che questo sale perde l'acqua molto più facilmente: già a 50° in termostato, a 42° in corrente d'aria e a temperatura ordinaria sul cloruro di calcio.

Gr. 1,6810 di sale furono scaldati per 4 ore in termostato a 40° e non perdettero di peso; a 50° dopo 5 ore perdettero 0.0790, cioè 4,69%, e dopo ancora 3 ore perdettero di nuovo 0,0944, cioè in totale 0,1734, pari a 10,3%, e dopo ancora tre ore perdettero 0,0456, cioè in totale 0,2190 ossia:

Calcolato per $Fe(CN)^6K^4.3H^2O$: H^2O% 12,78

Trovato : » 13,02

Per $2^1/_2$ H^2O si calcola 10,6. L'ultima $^1/_2$ H^2O si è eliminata più lentamente.

Grammi 0,9332 di sale furono scaldati in corrente di aria secca e a 42° (vapore di metilale); dopo 2 ore perdettero 0,0453, cioè 4,8%, cioè un poco più di $1H^2O$ (calc. 4.2%); dopo 3^h, 20^m perdettero an-

(1) « Zeits. f. anorg. Chem. », 1911, t. 72, p. 89.

cora 0.0550, cioè in totale 0,1003, pari a 10,7%: e per $2^1/_2 H^2O$ si calcola 10,6%. Dopo ancora 3 ore perdettero 0,0167, cioè in totale 12,54%, e per $3H^2O$ si calcola 12,7%.

Dunque anche in questo caso l'ultima mezza molecola si è eliminata più lentamente.

Il ferrocianuro di potassio perde tutta l'acqua anche stando in un disseccatore a cloruro di calcio. L'egr. Dott. D. Annaratone sino dal 1901 fece nel mio laboratorio alcune ricerche sul ferrocianuro di potassio, che gli servirono poi per la tesi di laurea, e fra queste vi è quella dell'eliminazione dell'acqua dal ferrocianuro a temperatura ordinaria e sul cloruro di calcio; la temperatura era sempre tra 14° e 15° eccetto i primi giorni che era di 9° a 12°. Le pesate ed il tempo impiegato ad eliminarsi dell'acqua furono raccolte dall'Annaratone in una tabella, dalla quale risulta che in:

ore	32	perde	$^1/_2 H^2O$
»	96	»	»
»	86	»	»
»	106	»	»
»	230	»	»
»	576	»	»

Come si scorge, le due mezze molecole ultime si eliminano molto lentamente ed in ispecie la ultima mezza molecola.

Furono fatte 68 pesate a intervalli regolari ed i risultati si possono rappresentare con una curva, che non riproduco per brevità.

Dunque il punto di disidratazione di questo sale è a:

50° in termostato;

42° in corrente d'aria;

a temperatura ordinaria sul cloruro di calcio.

Tutto l'andamento della perdita dell'acqua di cristallizzazione in questo sale si spiegherebbe benissimo se si ammette la formola doppia:

$$[Fe(CN)^6K^4]^2+6H^2O.$$

La perdita delle molecole d'acqua si farebbe regolarmente per numeri interi.

L'ultima molecola molto più lentamente.

Io ho dunque ottennto che in molti sali con $2H^2O$ (ed anche con $3H^2O$, come ad esempio il ferrocianuro di potassio) spesse volte l'ultima mezza molecola si elimina molto lentamente o a temperatura più alta che non le prime tre mezze molecole. E la perdita dell'ultima mezza molecola ha luogo in limiti ben definiti. Questo fatto mi fa dubitare assai, come già dissi a proposito del solfato di rame, che si possa parlare di mezze molecole; tanto più che, data la formola H^2O, non si capisce come possa esistere $^1/_2H_2O$. *E' molto più probabile che i sali metallici abbiano un peso molecolare superiore a quello generalmente ammesso.*

A cagion d'esempio, il *formiato di manganese*, sempre rappresentato con $Mn(CHO^2)^2.2H^2O$, dovrebbe rappresentarsi con :

$$[Mn(CHO^2)^2]^2.4H^2O.$$

Allora si spiega benissimo come nelle 72 ore a 70° in termostato perda $2H^2O$, nelle successive 46 ore la terza molecola e nelle ultime 68 ore la quarta molecola. Si avrebbe quindi !

$$Mn^2(CHO^2)^4.H^2O.H^2O.2H^2O.$$

Così dicasi del *formiato di stronzio* $Sr(CHO^2)^2.2H^2O$, che dovrebbe scriversi con :

$$Sr^2(CHO^2)^4.H^2O.H^2O.2H^2O.$$

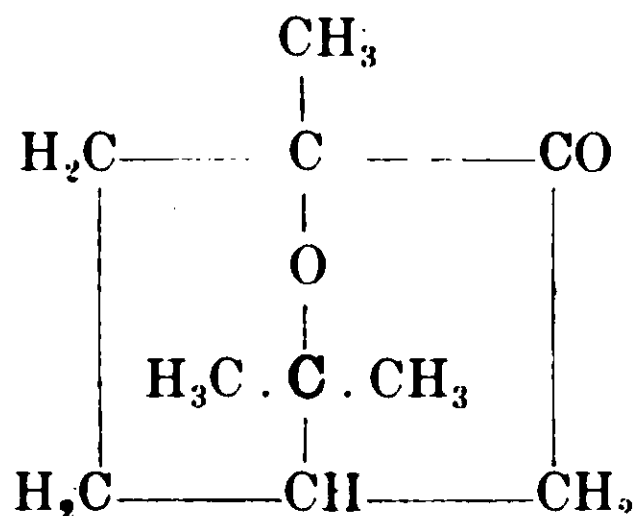
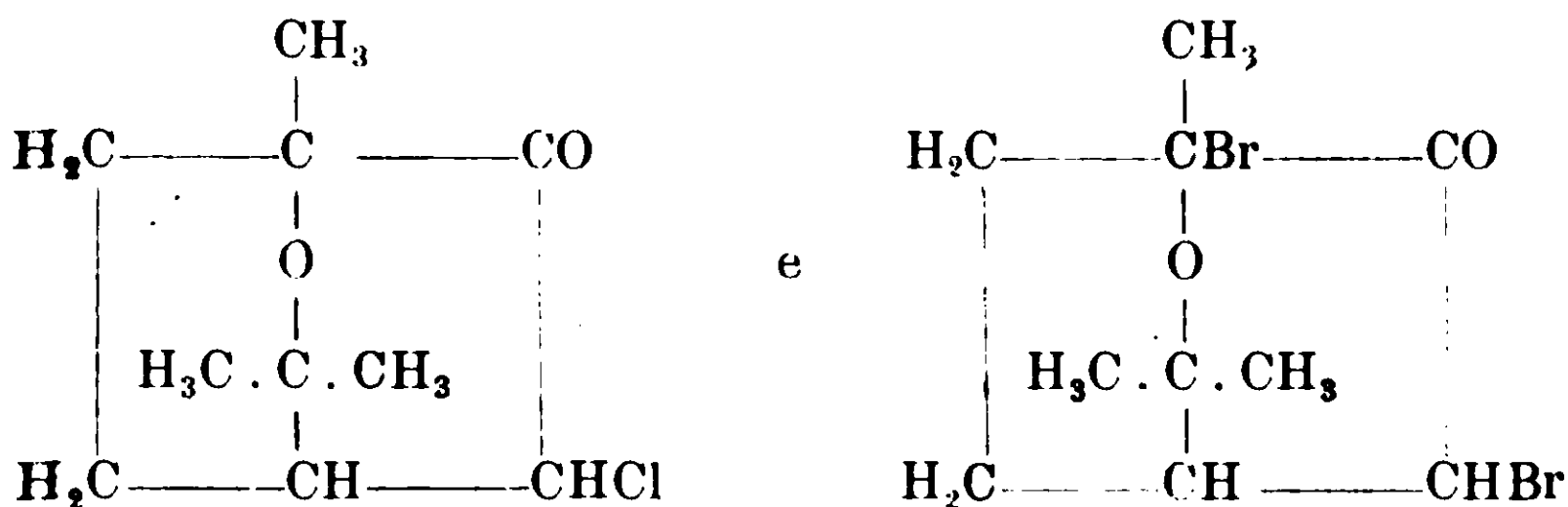
Dai dati sperimentali che ho ottenuto da molti allumi si vedrà come la determinazione dell'acqua di cristallizzazione sia più favorevole alla vecchia formola con $24H^2O$ che non a quella dimezzata con $12H^2O$.

Questo fatto da me notato assai di frequente, che molti sali perdono la loro acqua a frazioni di molecola, fa nascere dunque il dubbio che il loro peso molecolare sia più elevato di quello col quale generalmente sono rappresentati.

Torino. — R. Università.

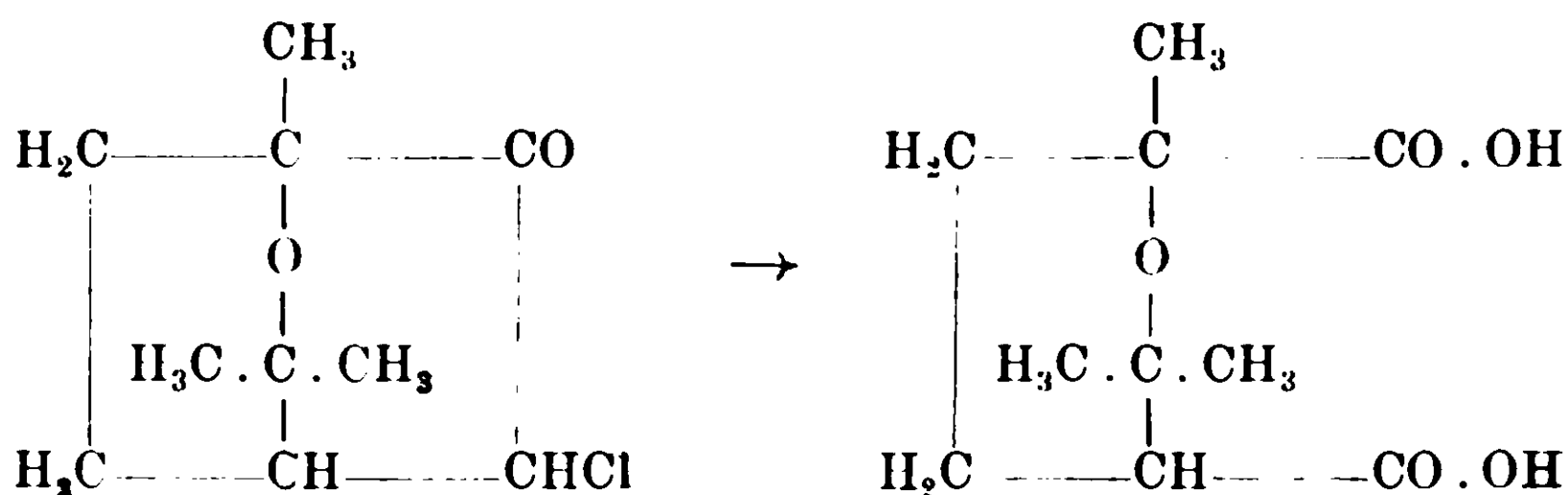
Composti alogenati del chetocineolo.

Nota di G. CUSMANO.

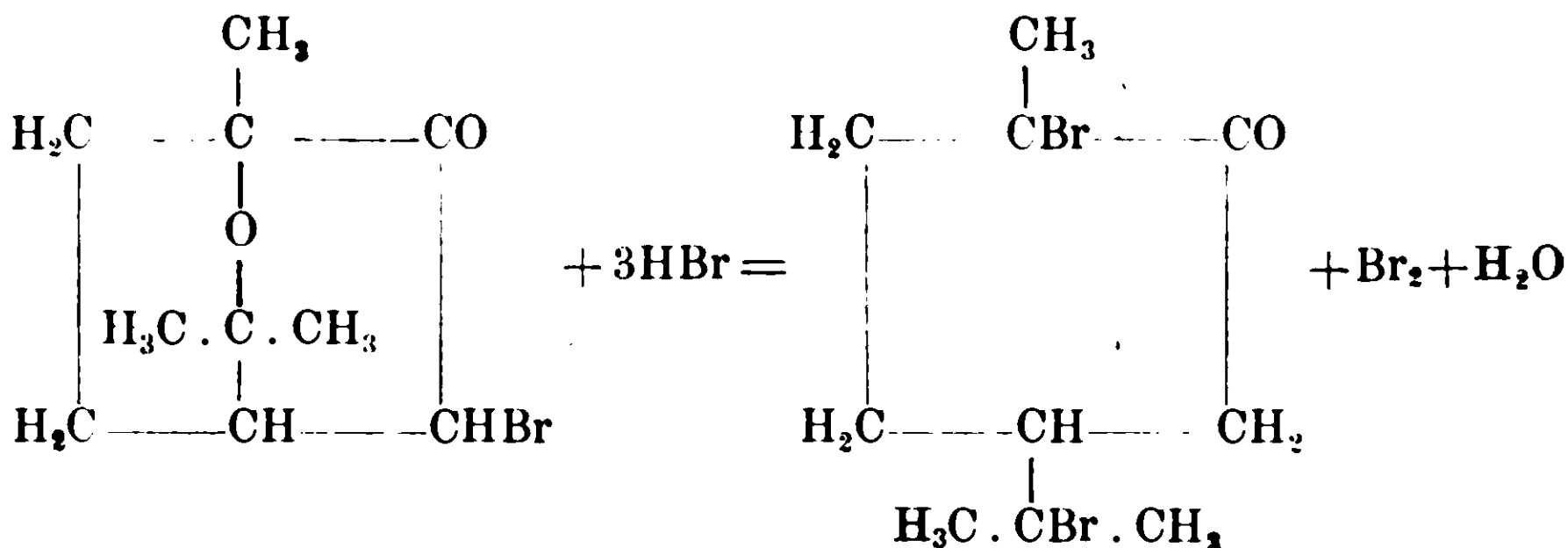
In una nota precedente (¹) si pose in rilievo l'analogia fra il comportamento chimico del chetocineolo

e quello della canfora e del pinocanfone; ma si faceva notare che l'anologia doveva trovare un limite nella stabilità relativa del ponte ossigenato. Per illustrare questo concetto si è studiata l'alogenazione del chetocineolo e si è trovato, come verrà esposto nella presente nota, che si può introdurre in esso, con gli ordinari metodi, un atomo di cloro o di bromo senza che la sua struttura si alteri; ma che un'ulteriore alogenazione conduce a derivati del carvomentone (tetraidrocarvone). I detti prodotti monoalogenati corrispondono alle formole

il cloro e il bromo entrano nel metilene accanto al carbonile, come avviene per la canfora, ossia la sostituzione subisce l'azione dirigente di quest'ultimo gruppo, senza essere influenzata (come poteva presumersi) dalla presenza dell'ossigeno etereo.

(¹) Gazz. ch. it. XLIX, parte I, pag. 26 [1919].

La struttura dei due composti la ho determinata in base alla loro trasformazione in acido cineolico:

```
        CH3                              CH3
        |                                |
H2C-----C---------CO            H2C------C           --CO.OH
|       |         |              |       |
|       O         |      →       |       O
|       |         |              |       |
|  H3C.C.CH3      |              |  H3C.C.CH3
|       |         |              |       |
H2C-----CH--------CHCl          H2C------CH----------CO.OH
```

che ricorda quella degli analoghi derivati della canfora in acido canforico e si è ottenuta mediante ossidazione con soluzioni diluite di permanganato, o d'idrato potassico.

Per stabilire la struttura del monobromochetocineolo avevo tentato anche un'altra via. Riferendomi, cioè, al fatto che il chetocineolo si trasforma [1] con acido bromidrico in bibromo 1-8 carvomentone, impiegando lo stesso mezzo pensavo di poter passare dal monobromochetocineolo al tribromo-1-3-8-carvomentone, di cui tempo addietro [2] dimostrai la formola di costituzione. Ma una tal reazione mi ha fornito per risultato ancora il bibromo-1-8-carvomentone; in essa, quindi, non solamente si trasforma il ponte cineolico, ma si elimina, per riduzione, l'atomo di bromo dal metilene prossimo al carbonile; perciò può rappresentarsi con lo schema seguente:

```
       CH3                                 CH3
       |                                   |
H2C----C---------CO               H2C------CBr------CO
|      |         |                 |                 |
|      O         |                 |                 |
|      |         |   + 3HBr =      |                 |   + Br2 + H2O
| H3C.C.CH3      |                 |                 |
|      |         |                 |                 |
H2C----CH--------CHBr             H2C------CH-------CH2
                                           |
                                     H3C.CBr.CH3
```

Come qui sopra ho accennato, i tentativi per introdurre un secondo atomo di bromo nel monobromochetocineolo non sono riusciti.

(1) Loco citato.

(2) Rendiconti Acc. dei Lincei, vol. XXIV, serie quinta, 2° sem., pag. 520 [1915.]

Questo composto resiste all'alogenazione — e ciò si riscontra anche per l'α-monobromocanfora — e se si procura di determinare la reazione con l'intervento della luce o del calore, viene attaccato il ponte cineolico e si forma un tetrabromocarvomentone.

Monoclorochetocineolo.

Ho preparato questo composto sia per azione diretta del cloro sia per azione del cloruro di solforile sul chetocineolo.

1) In una soluzione di gr. 1 di chetocineolo in cc. 30 d'etere di petrolio (p. e. 38-50°) si fa sciogliere, a temperatura ordinaria e alla luce diffusa, lentamente del cloro. Il liquido assume il colore di quest'ultimo e dopo circa mezz'ora comincia a riscaldarsi e a sviluppare acido cloridrico. Fatta passare la quantità necessaria dell'alogeno, si lava la soluzione con acqua e poi si distilla il solvente. Il residuo si tratta con corrente di vapore: con l'acqua passa il monocloro-chetocineolo che cristallizza, e passa anche qualche po' del chetone inalterato, che rimane disciolto.

2) Se si vuole impiegare come clorurante il cloruro di solforile è bene agire con piccole quantità di questo e del chetone e riscaldare moderatamente il miscuglio in un palloncino per scacciare l'eccesso di cloruro di solforile. Il residuo si purifica con la solita distillazione al vapor d'acqua, mediante la quale si separa il prodotto clorurato da una piccola quantità di resina.

Il clorochetocineolo si può avere ben cristallizzato in prismi allungati splendenti, sciogliendolo a caldo nell'alcool. E' solubile assai nel cloroformio, moderatamente nell'alcool, nell'etere etilico, nell'etere di petrolio, e un poco, anche, nell'acqua. Fonde a 78° ed è molto stabile al calore, per cui volatilizza senza alterarsi, quando si riscalda sulla lamina di platino. Cosicchè il dosaggio dell'alogeno non riesce con il metodo di Piria; operando secondo Carius ho trovato:

Sostanza gr. 0,0988 : ClAg 0,0702 ; Cl% trovato 17,56: calcolato per $C_{10}H_{15}ClO_2$ 17,48.

Mentre il chetocineolo favorisce come la canfora, la formazione del cloruro di solforile da cloro e anidride solforosa, senza

alterarsi, a 10°, il derivato alogenico ora descritto rimane inattivo [1].

Struttura del monocloro-chetocineolo.

Per determinare la posizione del cloro in questo composto son ricorso ai seguenti processi:

1) *Ossidazione con permanganato.* — Gr. 0,25 (1 mol.) di sostanza si riscaldano a bagno maria, in una boccia ben chiusa, con una soluzione di gr. 0,39 (3 at. di O) di permanganato di potassio in cc. 78 di acqua. Quando nel giro di due-tre ore la soluzione si è decolorata, si filtra e si porta a secco a bagno-maria. Il residuo si umetta con qualche goccia di acido solforico diluito, si stende su una striscia di carta da filtro, si fa essiccare e, infine, si estrae con etere. L'estratto è costituito, quasi in totalità, da una sostanza cristallina, la quale fonde, con sviluppo di gas, a circa 200°; sciolta nell'acqua bollente, dà per raffreddamento della soluzione bei cristalli incolori trasparenti, e si riconosce per *acido cineolico* per le proprietà e per diretto confronto con un campione di questo composto.

2) *Ossidazione con alcali diluiti.* — Gr. 1 (1 mol.) di clorochetocineolo e gr. 0,6 (2 mol.) di idrato di potassio si sciolgono in un miscuglio di cc. 10 di alcool a 92% e cc. 10 di acqua e si riscalda la soluzione a circa 70° sino a che scompaia la reazione alcalina. Allora si distilla al vapor d'acqua per eliminare qualche pò di clorochetocineolo rimasto inalterato e si concentra a bagno-maria fino a secchezza. Infine, operando come è stato descritto sotto 1) si constata che anche per mezzo degli alcali diluiti il nucleo del composto che c'interessa si apre fra il carbonile e il metilene adiacente alogenato e si arriva all'acido cineolico. Questo si forma in quantità notevole: nel saggio qui descritto se ne sono raccolti circa gr. 0,5. La sua formazione non si può spiegare con una semplice idrolisi e per il momento mi è mancato il destro di verificare se ad essa concorra l'ossigeno dell'aria o corrisponda un prodotto di riduzione.

[1] Cusmano, Rendiconti Acc. Lincei, voi. XXVII serie quinta, 2° sem. pag. 201.

Monobromochetocineolo.

Ad una soluzione in cc. 150 d'etere di petrolio (p. e. 38-50°) di gr. 8 (1 mol.) di chetocineolo si aggiungono cc. 2,4 (2 at.) di bromo. Si forma subito un composto oleoso di color rosso vivo, ma dopo brevi istanti, se la temperatura è di circa 20°, si ha un rapido sviluppo di acido bromidrico, gran parte del composto oleoso si discioglie e sparisce il colore. Allora si decanta la soluzione in un imbuto a rubinetto, si aggiunge ad essa il residuo oleoso disciolto in etere etilico e si lava subito con acqua per asportare l'acido bromidrico (che può reagire con il composto cercato) e, infine, si fa concentrare. Si formano bellissimi cristalli prismatici del bromochetocineolo e di essi se ne raccoglie circa lo stesso peso del chetone impiegato. Dopo l'evaporazione di tutto il solvente si ha un residuo liquido, da cui, per trattamento con il vapor d'acqua, si può asportare un altro poco di chetone bromurato. Questo si scioglie moltissimo nel cloroformio, discretamente nell'etere etilico, poco nell'etere di petrolio. Si può avere ben cristallizzato dall'acool in cui si scioglie molto a caldo e poco a freddo. Forma cristalli prismatici incolori trasparenti, fonde a circa 90°, volatilizza per forte riscaldamento, spandendo odore di chetocineolo. Il contenuto in alogeno fu determinato con il metodo di Carius: gr. 0,1176 di sostanza dettero gr. 0,0903 di AgBr, quindi Br°/₀ trovato 32,68, calcolato per $C_{10}H_{15}BrO_2$, 32,35.

Il monobromochetocineolo non favorisce la formazione del cloruro di solforile da cloro e anidride solforosa.

Per stabilire la sua parentela con il chetocineolo, se ne sciolse una piccola quantità in alcool e si trattò con polvere di zinco e una goccia d'acido acetico, scaldando qualche minuto: si filtrò, si aggiunse idrossilammina e in breve tempo si ottenne l'ossima del chetocineolo già fatta conoscere da Cusmano e Linari [1].

La *posizione dell'atomo di bromo* fu determinata facendo agire gli alcali diluiti sul bromochetocineolo, come si è descritto per l'analogo derivato clorurato. Si è ottenuto anche in questo caso acido

[1] Gazzetta Chimica Italiana, vol. XLII, parte I, pag. 1.

cineolico in notevole quantità; ma insieme anche un altro acido con il p. f. a circa 102°, che cristallizza bene dall'etere etilico, in cui è meno solubile dell'acido cineolico. Non contiene alogeni e non è identico con l'acido cinegenico prodotto di decomposizione con il calore dell'acido cineolico, che possiede circa lo stesso p. f. Studierò il nuovo prodotto se potrò disporne in quantità sufficiente.

Trasformazione del monobromochetocineolo in bibromo-1-8-carvomentone.

Gr. 3 di bromochetocineolo si sciolgono in cc. 10 circa d'etere anidro e la soluzione si satura, a temperatura ordinaria, con acido bromidrico secco. Si lascia per circa 48 ore, in capo alle quali essa à assunto un color bruno, poi si lava con acqua e si fa concentrare in una capsula. Il residuo è costituito da una massa cristallina imbevuta da una sostanza oleosa. Lavando con alcool freddo si possono isolare i cristalli nella quantità di circa gr. 1,25: essi rappresentano il prodotto della reazione. Nell'alcool di lavaggio si riscontra del bromochetocineolo rimasto inalterato. Il nuovo composto cristallizza dall'alcool, in cui si scioglie a caldo, in laminette bianche splendenti con il p. f. a 96° e dà all'analisi (eseguita decomponendo la sostanza con Na_2CO_3 secondo Piria);
sostanza gr. 0,0860; Br 0,0437; trovato °/₀ Br 50,86, calcolato per $C_{10}H_{16}Br_2O$, Br°/₀ 51,27.

Guidato da questi risultati confrontai il composto con un campione di bibromo-1-8-tetraidrocarvone e ne rilevai la identità.

Trasformazione del monobromochetocineolo in tetrabromo-carvomentone.

Son pervenuto a questo risultato in un tentativo di preparazione di un bibromochetocineolo.

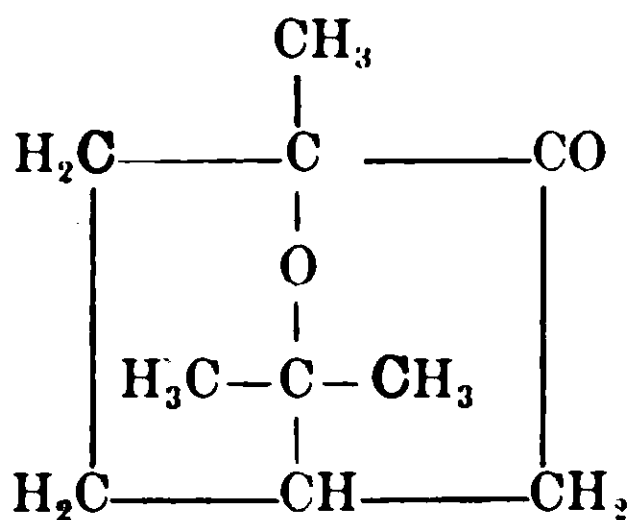
Gr. 1 (1 mol.) di monobromochetocineolo si sciolsero in cc. 2,5 di cloroformio e si aggiunsero alla soluzione cc. 0,25 (2 at.) di bromo. Il liquido rimase colorato e non si ebbe nessun accenno di reazione; perciò si espose alla luce solare diretta e allora, dopo qualche tempo, s'iniziò lo sviluppo dell'acido bromidrico. Cessato questo, si aggiunse

etere etilico, si lavò con acqua per asportare l'idracido e infine si messe a svaporare la soluzione in etere e cloroformio in una capsula: si ebbe un residuo cristallino con tutte le apparenze d'un miscuglio. Con etere di petrolio (p. e. 38-50°) bollente se ne asportò la maggior parte, che risultò essere monobromochetocineolo inalterato. Il residuo si sciolse a caldo nell'alcool e, dopo il raffreddamento della soluzione, si ebbe in cristalli laminari madreperlacei un nuovo prodotto con il p. f. 143°. Esso fu decomposto con Na_2CO_3, secondo il metodo di Piria, per determinarne il contenuto in bromo : gr. 0,0859 di sostanza dettero gr. 0,0584 di bromo, ossia 67,98%, mentre per un tetrabromotetraidrocarvone $C_{10}H_{14}Br_4O$ si calcola Br% 68,03. Il composto è stabile alla prova del doppio legame. Mi riserbo di compiere intorno ad esso altre ricerche, per controllare questi primi risultati.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto di Studi Superiori.

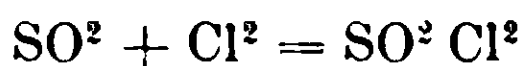
Sintesi del cloruro di solforile in presenza di composti organici.

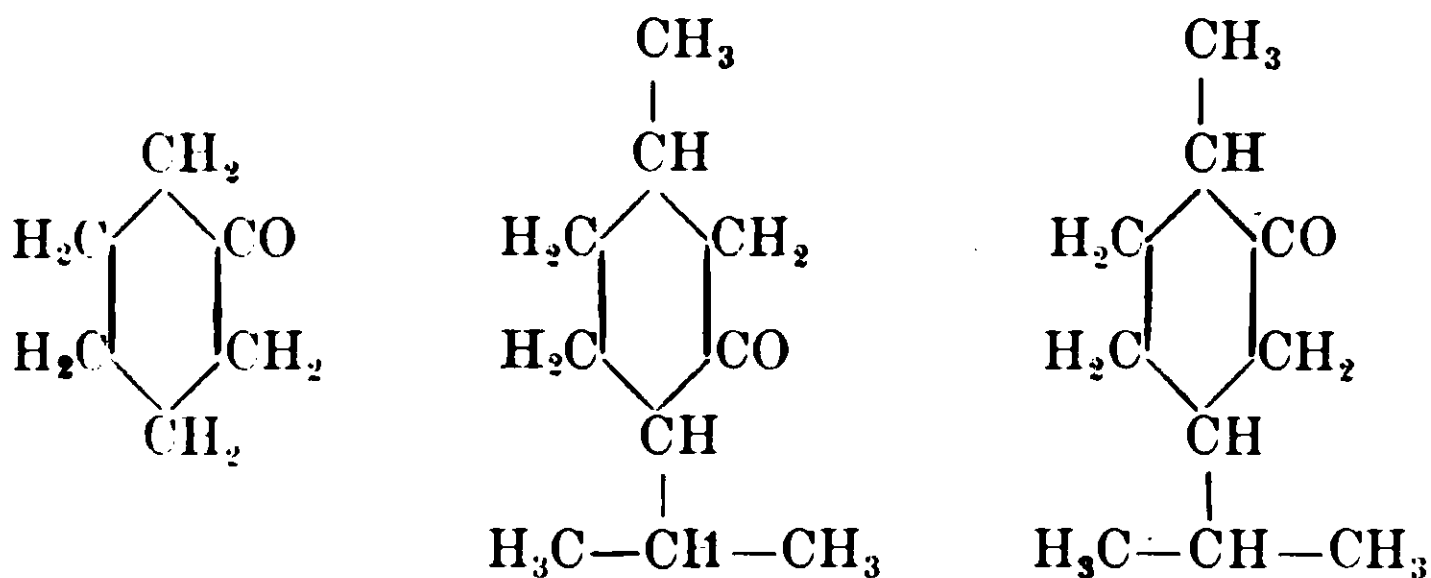
Nota di G. CUSMANO.

La continuazione [1] dello studio del chetocineolo, che descrissi con

A. Linari [2] nel 1912, mi ha dato occasione di rilevare che questo composto ha molte proprietà chimiche simili a quelle della canfora. Fra

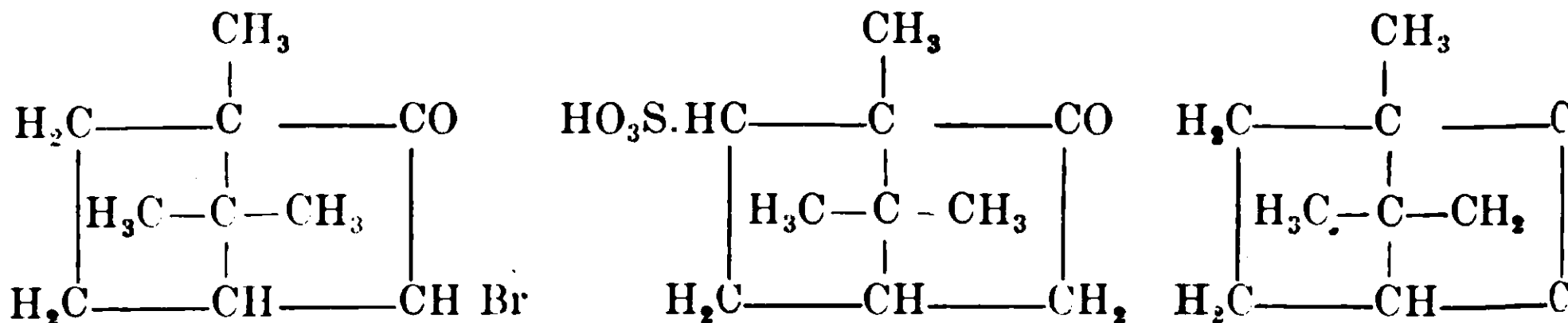
(1) Gazz. ch. it. XLIX, parte I, pag. 26 [1919].
(2) Gazz. ch. it. XLII, parte I, pag, 1 (1912).

l'altro, esso può sostituirla nella preparazione del cloruro di solforile da anidride solforosa e cloro, secondo il metodo segnalato da Schulze [1] e che attualmente trova applicazione industriale. Però un tal fatto non può citarsi come una prova di più dell'intima analogia che ricorre tra i due chetoni, perchè esso si verifica egualmente bene per altri chetoni ciclici saturi, per alcuni loro derivati e, inoltre, per il cineolo o eucaliptolo, da cui deriva il composto preparato da me e Linari. Difatti, ho determinato che la reazione:

$$SO^2 + Cl^2 = SO^2 Cl^2$$

viene accelerata dalla presenza di cicloesanone, di mentone e di tetraidrocarvone

```
                          CH3                  CH3
                           |                    |
       CH2                 CH                   CH
   H2C/   \CO          H2C/  \CH2           H2C/  \CO
     |     |             |     |              |     |
   H2C\   /CH2         H2C\  /CO            H2C\  /CH2
       CH2                 CH                   CH
                           |                    |
                       H3C—CH—CH3           H3C—CH—CH3
```

di struttura e comportamento chimico alquanto diversi da quelli della canfora e del chetocineolo.

La reazione non procede, invece, in presenza di α-monobromocanfora, o dell'acido canfosolfonico di Reychler [2], o del canfochinone:

```
        CH3                         CH3                    CH3
         |                           |                      |
H2C——————C——————CO      HO3S.HC——————C——————CO     H2C——————C——————C
 |       |       |          |        |       |      |       |       |
 | H3C—C—CH3     |          |   H3C—C—CH3    |      | H3C—C—CH2     |
 |       |       |          |        |       |      |       |       |
H2C——————CH—————CH Br      H2C———————CH—————CH2    H2C——————CH—————C
```

(1) Journ. für prakt. Ch. *24*, 168 (1881).

(2) Per questo composto Armstrong e Lowry (Journ. of the Chem. Society, *81*, 1445 (1902) ammettono la formula scritta sopra; nel Lehrbuch der Org. Chemie von V. Meyer u. P. Jacobson, 2° voi., prima parte, pag. 1008 (Lipsia 1902), con riferimento a più antiche ricerche, è data una formola con il gruppo $—SO_3H$ nei metilene adiacente al carbonile.

Parimenti non procede in presenza di monobromo o monocloro-chetocineolo ([1]), con l'alogeno nel metilene accanto al carbonile, come nella bromocanfora; ma può di nuovo essere attivata introducendo nei suddetti composti qualche residuo positivo, per esempio, trasformando l'acido solfonico nell'amide, o nell'anilide e il canfochinone nella monossima, o isonitrosocanfora.

```
          CH3
           |
H2C-------C--------CO
 |         |         |
 |  H3C—C—CH3   |
 |         |         |
H2C-------CH-------C = N.OH
```

L'anilide dell'acido canfosolfonico, clorurata, non agisce da catalizzatore.

Infine accenno che la sintesi del cloruro di solforile da anidride solforosa e cloro si compie celeremente anche in presenza dell'ossima della canfora e della pernitrosocanfora:

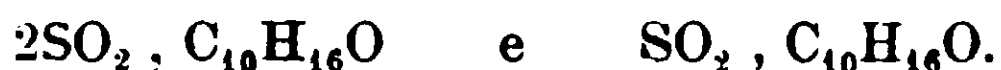
```
           CH3                                  CH3
            |                                    |
H2C--------C---------C = N.OH        H2C--------C---------C = N . NO
 |          |          |               |          |          |     ||
 |  H3C—C—CH3     |               |  H3C . C . CH3    |     O
 |          |          |               |          |          |
H2C--------CH--------CH2             H2C--------CH--------CH2
```

Com'è noto, il processo Schulze consiste nel fare passare cloro in una soluzione di canfora nell'anidride solforosa a 0°, o a temperatura inferiore: l'alogeno si combina rapidamente con l'anidride formando cloruro di solforile, senza che la canfora venga alterata. Schulze non potè precisare il meccanismo della reazione; ma escluse che esso sia in rapporto con la proprietà del chetone di condensare molto gas solforoso e respinse l'ipotesi che nel processo si formino transitoriamente composti di canfora e cloro. Molti anni dopo, però, Bellucci e Grassi ([2]), per mezzo dell'analisi termica del sistema *ani-*

([1]) Cfr. G. Cusmano, Composti alogenati del Cheto-cineolo in questo periodico e noi Rend. Acc. Lincei voi. XXVIII serie quinta, 1° sem. pagina 78 [1919].

([2]) Rendiconti Società Chim. It., serie II, vol. V, pag. 191 (1913).

dride solforosa-canfora determinarono l'esistenza a bassa temperatura di due composti

$$2SO_2 , C_{10}H_{16}O \quad e \quad SO_2 , C_{10}H_{16}O.$$

e ammisero che l'azione della canfora nella sintesi del cloruro di solforile sia con ogni probabilità connessa con la formazione di essi; e ciò perchè, mentre nelle condizioni favorevoli alla loro esistenza si forma la cloroanidride dello zolfo, la canfora non ha nessun potere assorbente, nè si altera di fronte al cloro. L'ipotesi degli autori va d'accordo con l'interpretazione che si suole dare [1] dei processi catalitici che avvengono in sistemi omogenei.

Le mie esperienze non contradicono a quest'interpretazione; credo che convenientemente ampliate forniranno dei fatti per stabilire la natura dei composti transitori per i quali si renderebbe utile la presenza delle suddette sostanze — e, senza dubbio, di molte altre [2] — nella sintesi del cloruro di solforile.

Per eseguire le ricerche accennate in questa nota preliminare si usò un palloncino da distillazione, nel fondo del quale arrivava il ramo verticale di un tubo a T fissato al collo con un tappo di gomma: introdotta la sostanza da saggiare come catalizzatore, si raffreddava esternamente il palloncino sino a — 10° e poi, fattavi condensare un poco di anidride solforosa secca, si mandava per i rami orizzontali del tubo a T, il cloro e l'anidride gassosi e a volumi eguali.

Tutte le sostanze cimentate (chetocineolo e suoi derivati alogenati, cineolo, cicloesanone, mentone, tetraidrocarvone, bromocanfora, canforissima, pernitrosocanfora, canfochinone, isonitrosocanfora, acido canfosolfonico e sua anilide) si sciolgono bene nell'anidride solforosa liquida, fornendo, salvo il canfochinone, soluzioni incolore. E tali esse rimangono, introducendovi il cloro, se la sostanza organica favorisce la sua combinazione con l'anidride; se no, si colorano subito in giallo verdastro.

Dopo un tempo conveniente si toglie il palloncino dal miscuglii frigorifero, si sostituisce il tappo che porta il tubo a T con un altro

[1] Cfr. p. es.: P. Sabatier, La catalyse en Chimie Organique, pag. 242 (Parigi e Liegi, 193).

[2] Già è nota l'azione spiegata in questo senso dall'acido formico e dell'acido acetico.

munito di termometro e si sottopone il liquido raccolto alla distillazione. Se non si è formato cloruro di solforile si ha per residuo il composto organico inalterato (caso della monobromocanfora, del monocloro e monobromochetocineolo, del canfochinone, dell'acido di Reychler e della sua anilide alogenata). Se si è formata la cloroanidride essa distilla a circa 69° e il residuo, a volte, non è costituito dal catalizzatore, ma da un suo prodotto di trasformazione. Così, per il caso del chetocineolo si ha una sostanza, la quale purificata per distillazione al vapor d'acqua. cristallizza in prismi incolori appiattiti e si manifesta identica con il composto clorurato che si ottiene per azione del cloro sul chetone disciolto in etere di petrolio. Però esso non si forma durante la sintesi del cloruro di solforile, ma per azione di quest'ultimo, alla temperatura dell'ebollizione, sul chetocineolo. Difatti, in un saggio apposito, furono preparati, in presenza di gr. 1 di chetocineolo, gr. 6 di cloruro di solforile e la miscela fu versata su ghiaccio pesto e carbonato sodico; indi si riprese con etere e questo, per evaporazione, lasciò il chetone inalterato in rosette di bei cristalli laminari.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Istitito di Studi Superiori.

Le variazioni della tensione di vapore con la temperatura.

Nota di C. EMILIO CARBONELLI.

Indicando con θ la temperatura critica assoluta di un fluido qualunque, con π la sua pressione critica con f la tensione di vapore ad una temperatura T compresa fra lo zero assoluto e la temperatura critica. la formula:

$$\lg \frac{\pi}{f} = \frac{\theta - T}{T} \lg h \frac{\theta}{T}$$

dove h rappresenta una costante caratteristica per ciascun fluido, fornisce risultati molto concordanti con i dati sperimentali, come appare dalle seguenti tabelle:

Solfuro di carbonio: CS_2.

$\theta = 546,5$ $\pi = 42104$ mm. di mercurio pari ad atmosfere 55,4. Temperatura d'ebullizione 319,2. Risulta lg h = 2,21503.

Temperature		253 (—20°)	323 (+ 50°)	373 (+ 100°)	423 (+ 150°)
f calcolata	mm.	46,44	858,2	3287,5	8813,4
f sperimentale	»	47,0	857	3320 —	9100 —

Cloroformio: $CHCl_3$.

$\theta = 541$ $\pi = 41724$ mm. di mercurio pari ad atmosfere 54,9. Temperatura d'ebullizione 333,16. Risulta lg h = 2,58134.

Temperature		293 (+ 20°)	343 (+ 70°)	393 (+ 120°)	433 (+ 160°)
f calcolata	mm.	162,2	1037,6	3944,3	8912,3
f sperimentale	»	160 —	1042 —	3930 —	8730 —

Alcole etilico: C_2H_5OH.

$\theta = 516,36$ $\pi = 48716$ pari ad atmosfere 64,1. Temperatura d'ebullizione 351,26. Risulta lg h = 3,6765.

Temperature		253 (— 20°)	393 (+ 120°)	503 (+ 230°)
f calcolata	mm.	3,45	3136	38881
f sperimentale	»	3,4	3223	38389

Acqua: H_2O.

$\theta = 643$ $\pi = 195$ pari a mm. 148200. Temperatura d'ebullizione 373°. Risulta lg h = 2,92714.

Temperature	258 (— 15°)	323 (+ 50°)	423 (150°)	473 (200°)	503 (230°)
f calcolata	1,6	94,3	3579,6	11772,4	21204
f sperimentale	1,44	92 —	3572 —	11704 —	20945 —

Etere: $(C_2H_5)_2O$.

$\theta = 468$ $\pi = 35,6$ pari a mm. 27.056. Temperatura d'ebullizione 307,97. Risulta lg h = 2,80416.

Temperature	253 (— 20°)	273 (0°)	373 (100°)	463 (190°)
f calcolata:	66,3	182,9	4924,8	25232 —
f sperimentale:	63 —	184,9	4884	25353,6

Benzolo : (C_6H_6).

$\theta = 562$ $\pi = 48$ pari a mm. 36480.
Temperatura d'ebullizione 353,4. Risulta lg b = 2,64664.

Temperature	263 (— 10°)	473 (+ 200°)	553 (+ 280°)
f calcolata	15,2	11210	33028
f sperimentale	14,83	10640	32756

Anidride solforosa : SO_2.

$\theta = 429$ $\pi =$ mm. 59964 pari ad atmosfere 78,9.
Temperatura d'ebullizione 262,9. Risulta lg h = 2,79064.

Temperature	243 (— 30°)	288 (+ 15°)	333 (+ 60°)
f calcolata	276,9	2128,3	8742,4
f sperimentale	287 —	2065	8120

Cianogeno : C_2N_2.

$\theta = 397$ $\pi =$ mm. 46892 pari ad atmosfere 61,7
Temperatura d'ebullizione 252,3. Risulta lg h = 2,92481.

Temperature	253 (— 20°)	273 (0°)	293 (+ 20°)
f calcolata	785,7	1913	3854
f sperimentale	790	2040	3800

Ammoniaca : NH_3.

$\theta = 404$ $\pi = 110$ atmosfere pari a mm. 88600.
Risulta lg h = 2,79.

Temperatura	243 (— 30°)	253 (— 20°)	293 (+ 20°)	333 (+ 60°)
f calcolata	888	1300	6720	20900
f sperimentale	860	1400	6390	19500

La formula non è empirica, è soltanto semplificata, perchè in essa si ritiene costante il parametro *h* che in realtà è variabile. Le sue variazioni sono d'altronde minime per quasi tutti i fluidi e per gl'intervalli di temperatura interessanti la pratica.

Genova. — R. Scuola Navale Superiore.

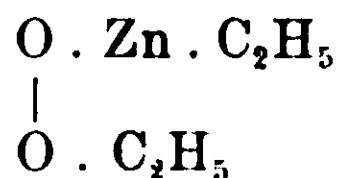
Sopra un nuovo modo di formazione del nero di pirrolo.

Nota di A. ANGELI e di A. PIERONI.

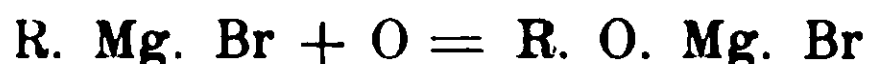
È ben conosciuta la proprietà del pirrolo di colorarsi all'aria; esso subisce allora senza dubbio dei processi di ossidazione e lentamente assume colorazioni che vanno dal giallo al bruno a seconda che l'ossidazione è più o meno progredita. Ma per tal modo non si arriva a prodotti che si possano chiamare materie coloranti: anche esaminando campioni che avevano subito per qualche anno l'azione dell'aria e perciò dell'ossigeno, mai si è constatato che la tinta assumesse notevole intensità. Solamente per azione prolungata di qualche mese, dell'ossigeno in presenza della luce è possibile arrivare ad un prodotto nero bruno, quasi insolubile in tutti i solventi e la cui composizione e comportamento si accosta molto a quella del nero di pirrolo ottenuto nei modi precedentemente descritti (1). Sarebbe stato nostro desiderio anche di studiare il comportamento del pirrolo rispetto all'ozono, nei diversi solventi, ma non ci fu possibile eseguire l'esperienza per mancanza del voluto dispositivo. Ma d'altra parte era prevedibile, che nelle opportune condizioni, l'aria stessa avesse potuto agire sopra alcuni derivati molto semplici del pirrolo, in modo da dare origine ai neri corrispondenti. Frankland (2) nel corso delle sue classiche esperienze sopra lo zincoetile, ha studiato anche l'azione dell'ossigeno sopra questa sostanza ed ha trovato che si forma così un prodotto che egli considerava come etilato di zinco $Zn(OC_2H_5)_2$. Le esperienze di Frankland sono state ripetute più tardi da R. Demuth e Victor Meyer (3); a questi autori è sembrato poco verosimile che in queste condizioni potesse ingenerarsi un alcolato, e studiando meglio i caratteri del composto, che in tal modo si forma, hanno trovato che esso possiede proprietà dei perossidi; per riscaldamento esplode e mette in libertà iodio dalle soluzioni di ioduro di potassio.

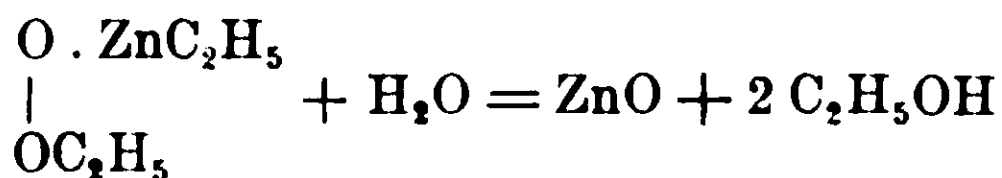
(1) Angeli e Alessandri. Rend. Lincei *25* (1916), 1° semestre pag. 772.
(2) Ann. Chem. Pharm., *95*, 46.
(3) Berliner Berichte, XXIII (1890). pag. 394.

Per questa ragione essi ammettono che il composto di Frankland sia in gran parte costituito da un prodotto della forma

$$\begin{array}{l} O \,.\, Zn \,.\, C_2H_5 \\ | \\ O \,.\, C_2H_5 \end{array}$$

isomero dell'alcoolato di zinco : $Zn \begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array}$

Abbiamo giudicato perciò opportuno prendere in esame anche il comportamento dei composti metallici del pirrolo. Le esperienze eseguite sopra il pirrolpotassico non sono ancora compiute e perciò in questa breve comunicazione ci limiteremo ad accenare ai risultati ottenuti per azione dell'aria sopra il derivato alogenomagnesiaco del pirrolo. Come è noto, al pari delle basi azotate primarie e secondarie ([1]), anche il pirrolo reagisce con tutta facilità con il reattivo di Grignard ; si elimina idrocarburo e rimane una soluzione del composto magnesiaco ([2]). Da quanto a noi risulta, finora non è stato oggetto di studio speciale l'azione dell'ossigeno sopra i composti organomagnesiaci. Secondo L. Bouveault si formano derivati degli alcool:

$$R.\ Mg.\ Br + O = R.\ O.\ Mg.\ Br$$

perchè trattando il prodotto della reazione con acqua si ha l'alcool corrispondente. In modo analogo impiegando i composti organomagnesiaci dei derivati aromatici F. Bodroux ([3]) ha potuto pervenire ai fenoli corrispondenti. Ciò però non dimostra che le vedute di Bouveault siano esatte, giacchè come hanno dimostrato Demuth e Victor Meyer, anche il composto di Frankland, senza essere un alcolato, per azione di acido solforico diluito viene idrolizzato e fornisce con tutta facilità alcool :

$$\begin{array}{l} O \,.\, ZnC_2H_5 \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + H_2O = ZnO + 2\,C_2H_5OH$$

([1]) L. Mounier, Compt, Rend. *136* (1903), pag. 758.
([2]) B. Oddo, Gazzetta Chimica, *39* (1909), pag. 649.
([3]) Compt. Rend., *136* 158 (1903)·

Ora se anche dai derivati pirrolici in una prima fase per azione dell'ossigeno si formano perossidi, data la grande facilità dell'anello pirrolico, come ha posto in rilievo uno di noi (1) di agire con gli ossidanti per formare prodotti intensamente colorati, era da aspettarsi che anche in tal modo avessero potuto prendere origine dei neri di pirrolo. L'esperienza ha subito verificato che le nostre previsioni erano esatte.

Gr. 7 di pirrolo vengono trattati con la quantità calcolata di ioduro di etilmagnesio in soluzione eterea molto diluita, e nel liquido raffreddato con acqua si fa passare una debole corrente di aria purificata con potassa e successivamente con acido solforico.

Il liquido dapprima quasi incoloro, va assumendo una tinta verdognola che si fa sempre più intensa tanto che dopo qualche ora è diventato quasi nero. Siccome la corrente d'aria esporta una notevole quantità di etere, così di quando in quando è necessario aggiungere nuovo solvente. Contemporaneamente va separandosi una polvere nerissima, tanto che dopo alcune ore il liquido appare così inspessito da assumere la forma di poltiglia. Dopo 24 ore di passaggio d'aria la reazione si può considerare come terminata. Si tratta allora il prodotto poco per volta con piccole quantità di acqua ghiacciata; in tal modo il liquido si divide in due strati: uno etereo sovrastante che si separa ed uno acquoso che si raccoglie su filtro alla pompa. Si ottiene così una polvere nera che si lava con acqua fino a che questa non presenta più la reazione degli alogeni e successivamente con acido acetico. Il prodotto, infine, si pone in mortaio, si tritura con acido solforico diluito e si lascia ancora per alcune ore a contatto dell'acido allo scopo di asportare la quasi totalità del magnesio. Si lava in seguito con acqua e si secca in stufa a 100° fino a costanza di peso.

Si ottiene così una polvere nerissima, che trattiene ancora circa il 0,3 % di ceneri, che non ci riuscì di esportare malgrado tutti i lavaggi cui venne sottoposta. Siccome tale residuo porta un errore di circa 0,2 % sul carbonio e minore ancora sull'idrogeno, così esso venne trascurato senz'altro.

(1) Rend. Lincei, *42* (1915), 2° semestre pag. 3.

I. gr. 0.2190 di sostanza diedero gr. 0.4712 di CO_2 e gr. 0.0665 di acqua

II. gr. 0.1330 di sostanza diedero gr. 0.2860 di CO_2 e gr. 0.0425 di acqua

III. gr. 0.2385 di sostanza, secondo Kjeldahl, richiesero cc. 27,65 di HCl $^N/_{10}$

da cui si calcola in 100 parti:

	I	II	III
C	58.68	58.64	—
H	3.38	3,54	—
N	—	—	16,11

Le due combustioni vennero eseguite nel Laboratorio di Firenze dal prof. G. Cusmano.

Il prodotto ha un nero molto più intenso di quello ottenuto coi metodi prima prescritti, tanto che ha l'aspetto del nero di acetilene. Al pari degli altri neri e di tutte le melanine naturali, esso non fonde, ma fornisce vapori che arrossano fortemente un fuscello di legno bagnato con acido cloridrico; è insolubile in tutti gli ordinari solventi, come gli altri neri di pirrolo; ma, a differenza di quello ottenuto per mezzo dell'acido peracetico, esso non si scioglie nemmeno negli alcali. Anche esso viene ossidato lentamente dalla soluzione acetica di acqua ossigenata, oppure dalle soluzioni acquose e diluite di permanganato di potassio, ovvero dalla soluzione di bicromato in acido solforico diluito, come fanno tutti i neri di pirrolo e le melanine naturali. Esso, come fanno gli altri neri precedentemente descritti, e in modo del tutto simile ad una ippomelanina ottenuta dai tumori dei cavalli secondo il metodo di Fürth e Jerusalem [1] e del pari insolubile negli alcali, viene facilmente ossidato dalle soluzioni alcaline di acqua ossigenata, ovvero anche dal perossido di sodio. Per tale trattamento il liquido acquoso si riscalda fortemente ed il prodotto passa in soluzione con intensa colorazione giallo-bruna.

(1) Ringrazio il chiarissimo prof. F. Angelico dell'Università di Messina che mi ha regalato una notevole quantità di questo interessante prodotto da lui stesso preparato.

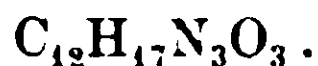
A. Angeli.

Acidificando con acido solforico diluito si ha un precipitato che non abbiamo ancora esaminato: senza dubbio si tratta di prodotti di ossidazione e di idrolisi, vale a dire di termini di demolizione successiva dei neri di pirrolo e che ci riserviamo di studiare.

Riuniamo in questa tabella le composizioni centesimali ricavate dalle analisi di alcuni dei colori che finora abbiamo esaminati; ci siamo limitati alla prima cifra decimale, e siccome ci mancano molti altri dati, abbiamo giudicato superfluo calcolare formule dai dati ottenuti.

Colori	C	H	N	O
Nerissimi	58.6	3.4	16.0	22.0
Neri	60.0	4.8	15.9	19.3
Bruni	58.2	4.8	15.2	21.1
Rosso-marrone . .	55.2	4.9	14.2	25.7
Giallo bruni . . .	—	—	—	—
Bianco giallognolo	57.7	6.9	16.8	18.6

I colori giallo bruni non vennero ancora esaminati; e, come si è detto, essi sono costituiti da quei prodotti che si ottengono dai neri per azione dell'acqua ossigenata in presenza di alcali. L'ultimo prodotto, quello bianco giallognolo, molto probabilmente è un derivato del tripirrolo e la sua composizione concorda con quella voluta dalla formula

$$C_{12}H_{17}N_3O_3 .$$

Come si è gia detto, esso si forma assieme ai neri di pirrolo quando si opera con acido peracetico ed è caratteristico per la facilità con cui fornisce prodotti colorati in azzurro.

Accenneremo, infine, che i neri di pirrolo, a somiglianza dei neri di anilina, reagiscono con tutta facilità anche con la fenilidrazina: sopra i prodotti che in tal modo si formano riferiremo in altre comunicazioni.

Sopra alcune trasformazioni della nitrocellulosa.

Nota di A. ANGELI.

Le esperienze che comunico in questa breve Nota preliminare, hanno avuto origine da ricerche che ho dovuto eseguire sopra l'azione di alcune sostanze che vengono aggiunte alle polveri senza fumo, a base di nitrocellulosa e di nitroglicerina, come stabilizzanti, vale a dire che avrebbero la proprietà di conferire loro una maggiore stabilità ed anche una maggiore resistenza rispetto ai saggi al calore cui vengono sottoposte le polveri stesse. Oltre a composti inorganici, quali i carbonati ed i bicarbonati, si impiegano a questo scopo anche sostanze organiche, per lo più di natura basica o capaci di fornire basi: in tal modo verrebbero neutralizzati i vari acidi che possono prendere origine durante i processi di decomposizione cui vanno soggette le polveri, compreso l'acido nitroso, la comparsa più o meno facile e copiosa del quale fornisce, come è noto, uno dei principali criteri per giudicare sullo stato di conservazione delle polveri senza fumo.

Le basi organiche appartengono alle classi più disparate, quali l'urea; la difenilurea, la difenildimetilurea, l'anilina, la difenilammina ecc. Alcune di queste si ritrovano inalterate anche dopo molti anni nelle polveri, come p. es. la difenilammina, la quale ha principalmente lo scopo di fissare l'acido nitroso che eventualmente può formarsi, e con cui fornisce con tutta facilità una nitrosammina; altre invece, come l'anilina, impartiscono all'esplosivo una colorazione che diventa sempre più bruna; la base subisce senza dubbio un processo di decomposizione, tanto che dopo qualche tempo non se ne trova più quasi traccia.

Come ha trovato I. Walter [1] anche la dimetilanilina reagisce a temperatura ordinaria con la nitrocellulosa e con il celluloide, ed altrettanto fanno la *o*- e la p-toluidina, la fenilidrazina, la dietilanilina, la dimetil-*o*-toluidina, le due naftilammine; la difenilammina,

[1] Zeit. für angew. Chemie, *24* (1911), 62.

la metildifenilammina e la benzildifenilammina non esercitano quasi azione di sorta. Il tetrametildiamminodifenilmetano, in soluzione benzolica, colora pure la nitrocellulosa.

Le reazioni vengono apprezzate da Walter dalle colorazioni più o meno intense che assume la nitrocellulosa, ovvero il celluloide, e dal loro apparire più o meno rapido.

Sopra la natura delle sostanze che in tal modo prendono origine, Walter non ne parla; il colore verde che in una prima fase si osserva impiegando la dimetilanilina accenna alla formazione del corrispondente nitrosoderivato; ma con tutta probabilità si tratta di reazioni molto complicate; basti dire che da noi si è osservato il caso di una cellulosa pura e bianchissima, che a contatto di balistite contenente una piccolissima quantità di anilina, si è colorata dopo breve tempo in roseo; la materia colorante, da alcune reazioni, apparì come costituita da un sale di amminoazobenzolo. Ciò dimostra dunque che non solo la base reagisce in seno all'esplosivo colorandolo in bruno, ma altresì che vapori di anilina e vapori nitrosi si sviluppano dalla balistite e si portano all'esterno, vale a dire sul cotone, per reagire fra di loro. Anche con la lana di vetro si osserva lo stesso fenomeno.

A scopo orientativo e per semplificare la ricerca io ho incominciato dallo studiare il comportamento delle nitrocellulose rispetto ad una base terziaria, debolissima e che per di più nella sua molecola non contenesse anelli benzolici: ho dato la preferenza alla piridina, come una delle più facilmente accessibili.

Come nitrocellulosa io ho impiegato del cotone collodio, ancora umido, che conteneva circa il 12 % di azoto; ma anche il cosidetto fulmicotone si comporta nello stesso modo. Essa viene facilmente gelatinizzata dalla piridina; adoperando molto solvente si ottengono liquidi densi che hanno l'aspetto del collodio; a differenza però di quest'ultimo, nel caso delle soluzioni piridiche, si osserva che col tempo, vale a dire dopo pochi giorni, a temperatura ordinaria, il liquido va diventando sempre più fluido e scorrevole; la viscosità diminuisce a tal segno che dopo qualche giorno ha quasi assunto nuovamente l'aspetto della piridina impiegata come solvente [1].

[1] Il metodo si presta perciò bene anche per vedere se la nitrocellulosa contiene della cellulosa inalterata.

Ciò dimostra che è avvenuto un profondo processo di demolizione nella molecola della nitrocellulosa.

Versando sopra lo stesso cotone collodio della piridina in quantità sufficiente per bagnarlo appena, dopo qualche ora si ha una massa semisolida, trasparente, che ha quasi l'aspetto della gomma elastica. Anche in questo caso si ripete lo stesso fenomeno; il prodotto lasciato a temperatura ambiente, all'indomani apparisce come un liquido densissimo e si nota un lieve sviluppo gassoso; la viscosità va successivamente diminuendo tanto che dopo qualche giorno si ha una soluzione che si può filtrare con tutta facilità attraverso carta.

Il liquido di colore giallognolo, e che ha sempre intenso odore di piridina, per trattamento con acqua separa una massa di aspetto resinoso e quasi bianca. Si decanta il liquido acquoso ed il prodotto semisolido si stempra con acido solforico diluito allo scopo di eliminare l'eccesso di piridina; assume così l'aspetto di una polvere bianca che viene raccolta su filtro e lavata con acqua. Le acque madri, oltre a piridina, contengono nitrati e probabilmente nitriti, assieme a poca sostanza organica, forse identica con la precedente.

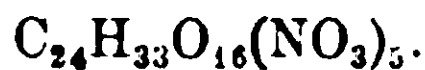
Il prodotto trattiene tenacemente la piridina; per eliminarla il più che sia possibile si scioglie la sostanza in alcool e la soluzione così ottenuta si versa di nuovo in acido solforico diluito; precipita sotto forma di polvere bianca, che si lava sul filtro fino a che non contiene più solfati e poi si secca su acido solforico. Il rendimento è di circa 80 % del cotone collodio impiegato, riferendosi sempre a prodotti secchi.

Il prodotto cosi ottenuto si presenta sotto forma di una polvere amorfa, solubilissima in acetone, solubile in alcool, quasi insolubile in etere ed in benzolo. Riscaldato rapidamente in capsula di porcellana deflagra, ma in modo assai meno vivace della nitrocellulosa di partenza.

Per i caratteri e comportamento, il prodotto rassomiglia alquanto ad una sostanza che E. Beri ed A. Fodor (1) hanno ottenuto in piccola quantità facendo agire gli idrati alcalini ovvero il carbonato sodico sopra soluzioni molto diluite di nitrocellulosa in alcool ed

(1) Zeit für das Gesammte Schiess und Sprengstoff 5 (1910), 254 seg.

etere, e che essi considerano come costituita da eteri nitrici di un acido cellonico (pentanitrato del lattone dell'acido glicosidoessonico):

$$C_{24}H_{33}O_{16}(NO_3)_5.$$

L'azoto venne determinato sia col metodo di Dumas, sia sotto forma di biossido; si ebbero numeri non sempre perfettamente concordanti fra di loro e che oscillano fra 9 e 10 %, vale a dire lievemente superiori a quelli trovati da Beri e Fodor; per il loro prodotto si calcola N=7,9 %.

Alle determinazioni de me finora eseguite non si può attribuire un gran valore, perchè mi è mancato il tempo ed anche i mezzi per sottoporre il prodotto ai voluti trattamenti in modo di avere una sostanza unica per quanto possibile.

Anche rispetto al calore la sostanza si comporta in modo alquanto diverso: il composto di Beri e Fodor deflagra verso 163°: la sostanza da me ottenuta invece, riscaldata in tubetto di vetro in bagno di acido solforico, verso 165° incomincia ad imbrunire; la colorazione si fa sempre più intensa, tanto che verso 250° apparisce quasi nera.

Dati i reattivi energici che Beri e Fodor impiegano nella loro preparazione, assieme all'etere nitrico essi ottengono anche prodotti privi di azoto.

La soluzione alcoolica della sostanza, versata in acqua, dà un liquido opalescente, stabilissimo; senza dubbio si tratta di una soluzione colloidale, che coagula subito con cloruro sodico ovvero con solfato ammonico; coagula pure immediatamente con soluzione di gelatina; non precipita invece per aggiunta di soluzione acquosa di tannino. Con benzolo ed acido solforico fornisce nitrobenzolo: con acido solforico in presenza di mercurio sviluppa biossido di azoto.

Ponendone una piccola quantità sopra una cartina reattiva al dimetilamminoazobenzolo bagnata con acqua, dapprima la carta conserva il suo colore giallo caratteristico, ma dopo un po' di tempo comparisce una macchia intensamente rossa.

È insolubile in ammoniaca; si scioglie invece facilmente negli idrati alcalini diluiti; tali soluzioni con acido dànno un precipitato bianco molto voluminoso; conservate per qualche tempo intorbidano

e diventano brune. Riduce il nitrato d'argento ammoniacale, ma non ha quasi azione sul liquido di Fehling.

Al pari della sostanza di Beri e Fodor anche il prodotto ottenuto per mezzo della piridina, reagisce facilmente con la fenilidrazina.

È interessante il fatto che la nitrocellulosa per semplice azione, a temperatura ordinaria, di una base debolissima come la piridina, venga decomposta con tanta facilità ed in modo così profondo, con formazione di prodotti di natura acida, ovvero che possono dare origine ad acidi [1]. Così se si tratta con una goccia del liquido ottenuto per azione della piridina, una cartina al dimetilamminoazobenzolo, questa conserva il suo colore giallo; se si rende umida con acqua essa assume ben presto una colorazione rossa. Anche la sostanza sospesa in acqua fissa assai bene il dimetilamminoazobenzolo, colore basico, e si colora in rosso intenso. La comparsa dell'acidità molto probabilmente è dovuta al fatto che la piridina, base debolissima, evapora, e rimane il lattone e forse anche acido nitrico proveniente dalla denitrazione della nitrocellulosa; è noto d'altra parte che i sali di piridina vengono facilmente idrolizzati per azione dell'acqua.

È pure noto che i nitrati alcoolici, per azione degli alcali, in parte subiscono la saponificazione normale per dare nitrati; ma in parte il residuo organico subisce anche un processo di ossidazione ed allora si formano prodotti di riduzione dell'acido nitrico, dai nitriti all'ammoniaca. I prodotti di ossidazione possono essere di natura acida, come nel caso in parola. Ciò fa nascere quindi dei dubbii sulla opportunità di aggiungere basi organiche, anche deboli, alle polveri senza fumo, allo scopo di neutralizzare gli acidi che possono contenere, ovvero che prendono origine in seguito ai processi che accompagnano le alterazioni cui vanno soggette. Le precedenti esperienze dimostrano infatti che per tale trattamento si formano facilmente prodotti di natura acida, ovvero che possono dare origine ad acidi. Beri e Fodor hanno richiamato l'attenzione sopra l'analogo in-

(1) Secondo Mosenthal (Journ. chem. Soc. 1904 pag. 292) anche la piridina sarebbe un solvente della nitrocellulosa; ciò dimostra che egli non ha seguito il processo con la voluta attenzione perchè avrebbe subito constatato che tali soluzioni dopo qualche giorno non contengono più traccia di nitrocellulosa.

conveniente che può verificarsi per trattamento della nitrocellulosa con carbonati alcalini, sebbene in questo caso i pericoli sieno relativamente minori, perchè le basi forti dànno sali più stabili con gli acidi che si possono formare.

Come prima ho accennato, una delle basi che si conservano più a lungo nelle polveri senza fumo, è la difenilammina; ciò molto probabilmente è dovuto al fatto che si tratta di una base estremamente debole; il suo ufficio si limiterebbe a quello di fissare l'acido nitroso che eventualmente può formarsi, e col quale, come è noto, fornisce la corrispondente nitrosammina.

La chinolina e la nicotina reagiscono del pari sulla nitrocellulosa, ma in modo assai più lento.

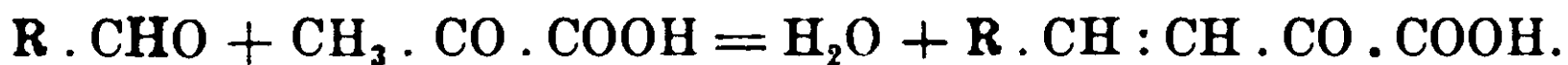
Comunico con tutto riserbo i risultati di queste esperienze preliminari che mi propongo di continuare quando avrò il tempo ed i mezzi necessari a mia disposizione.

Su alcuni acidi chetonici β-γ-non saturi aromatici.

Nota di R. CIUSA.

Nel corso delle mie ricerche sull'azione dell'idrossilamina sui chetoni non saturi [1] ho avuto occasione di preparare alcuni acidi chetonici β-γ-non saturi, che credo opportuno descrivere nella presente Nota assieme ai loro derivati.

Gli acidi chetonici non saturi in questione sono quelli che si ottengono condensando l'acido piruvico colle aldeidi aromatiche.

$$R.CHO + CH_3.CO.COOH = H_2O + R.CH:CH.CO.COOH.$$

Sinora sono stati descritti l'acido benzal- o-nitrobenzal-, e cinnamiliden-piruvico. Il primo ed il terzo sono stati preparati da Erlenmeyer Jun. condensando rispettivamente l'aldeide benzoica e cinna-

[1] Rendiconti R. Acc. Lincei, XV, 2. 455; XVII, 1. 724; XIX, 2. 58; XX, 2. 25; G., 37, II, 209; 39, I. 232; 41, I, 144; 44, I, 57.

mica coll'acido piruvico in presenza di soda (1). L'acido o-nitro-benzal piruvico è stato ottenuto da Baeyer (2) condensando l'o- nitrobenzaldeide coll'acido piruvico mediante l'acido cloridrico gassoso: la condensazione mediante la soda non è possibile in questo caso, perchè l'acido o-nitrobenzal-piruvico a contatto della soda dà immediatamente indaco. A questi si potrebbe aggiungere l'acido furfural-piruvico preparato da H. Rhömer (3).

Acido benzal-piruvico.

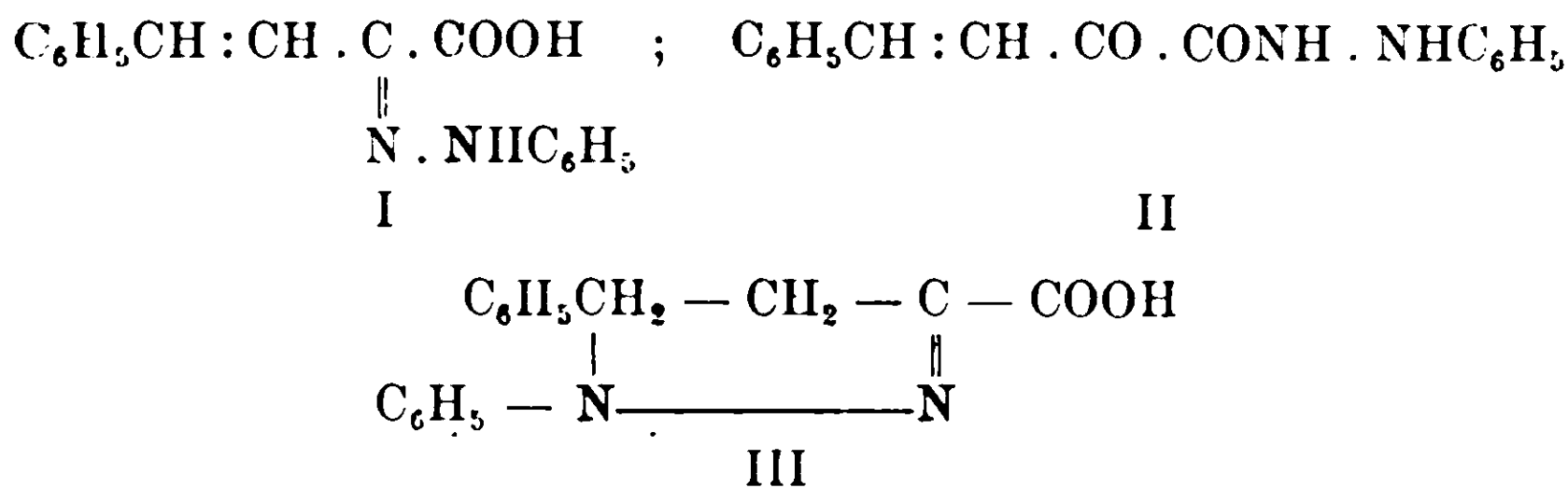
Si prepara come ho detto più avanti condensando l'acido piruvico coll'aldeide benzoica mediante la soda, e mettendo in libertà l'acido dal sale sodico così ottenuto.

In una Nota precedente fu descritto il fenilidrazone ed il p-nitro fenilidrazone (4). Non mi è sembrato privo di interesse decidere se per azione della fenilidrazina sull'acido benzal-piruvico si ottenga un vero idrazone I oppure un'idrazide II od una pirazolina III.

$$C_6H_5CH:CH.\underset{\underset{\displaystyle N.NHC_6H_5}{\|}}{C}.COOH \qquad ; \qquad C_6H_5CH:CH.CO.CONH.NHC_6H_5$$

I   II

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5CH_2 - CH_2 - C - COOH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\ \ \| \\ C_6H_5 - N \text{———————} N \end{array}$$

III

Il composto di condensazione della fenilidrazina coll'acido benzal-piruvico descritto nella nota citata e fondente a 163-165° (5) si scioglie a caldo nel carbonato sodico (a freddo precipita il sale sodico) ciò

(1) B., XXXVI, 2527; XXXVII, 1318. Vedi anche J. Claisen. B., XIII, 2125; XIX, 2472.

(2) B., XV, 2649; 2862, D. R. P., 19768   E. Erlenmeyer Jun., (l. c.) dice di aver preparato alcuni altri acidi chetonici β-γ-non saturi: non son riuscito però a trovare alcun dato relativo.

(3) B., *31*, 281.

(4) R. Cinsa e A. Bernardi, G. chimica, XLI, 1. pag. 144.

(5) E. Erlenmeyer dà per punto di fusionè del fenilidrazone 158°.

che esclude trattarsi di un'idrazide; per riduzione con amalgama di sodio fornisce anilina, e bollito per due ore a ricadere con acido acetico glaciale si trasforma in una sostanza fondente a 195° (con decomposizione) assai solubile nei solventi organici e che dà direttamente la reazione di Knorr della pirazolina, mentre il composto di partenza si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso-arancio (come gli idrazoni) che non si altera per aggiunta di cloruro ferrico. Si tratta come si vede di un vero fenil-idrazone [2].

Il p-nitro fenilidrazone sciolto a caldo in carbonato sodico fornisce un sale monosodico poco solubile anche a caldo che cristallizza dall'acqua bollente sotto forma di squamette lucenti color rosso-mattone: C_6H_5 CH : CH . C . (= N . NHC$_6$ H$_4$. NO$_2$) . COO Na : Calcolato Na : 6.90;

Trovato Na : 6.53.

Il contegno chimico è quello di un vero idrazone.

L'acido benzal-piruvico fornisce facilmente un bibromo derivato.

Per prepararlo si aggiunge bromo in cloroformio alla soluzione cloroformica dell'acido fino a che non ne viene più assorbito e la soluzione si fa evaporare spontaneamente all'aria. Il bibromo derivato grezzo che rimane indietro si secca su calce e si cristallizza ripetutamente dal benzolo sino a punto di fusione costante [1].

C_6H_5 CH Br . CH Br . CO . COOH : Calcolato Br : 47,61 ;

Trovato Br : 47,50.

Questa sostanza si presenta sotto forma di aghetti bianchi fondenti a 124° : è solubilissima a freddo in alcool metilico ed etilico, poco solubile a freddo molto a caldo in benzolo ed in cloroformio, insolubile a freddo ed a caldo in ligroina ed acqua, solubile nei carbonati con effervescenza ed in ammoniaca.

Acido cinnamiliden-piruvico.

Nella Nota citata ne ho descritto l'etere etilico. L'etere metilico si ottiene scaldando su bagno di sabbia il sale sodico con solfato metilico e facendo bollire dolcemente il miscuglio per alcuni minuti:

(1) R. Auwers e H. Voss. B., *42*, 4411.

(2) E. Erlenmeyer ottiene un bibromo derivato fondente a 138° con scomposizione. Quella ottenuta da me fonde a 124° in un liquido incolore e si scompone a 166° (l. c.).

il tutto si versa poi in acqua alcalinizzata con carbonato sodico, e l'etere metilico che si separa solido si cristallizza poi dall'alcool.

C_6H_5 CH : CH . CH : CH . CO . $COOCH_3$: Calcolato C : 72,22 ; H 5,55 ;
Trovato C : 72,10 ; H 5,75.

Si presenta sotto forma di aghi lunghi di color giallo carico fondenti a 126°.

L'acido cinnamiliden-piruvico in soluzione cloroformica per aggiunta di bromo, sciolto parimenti in cloroformio, sino a rifiuto fornisce un tetrabromo derivato che cristallizza lasciando evaporare spontaneamente il miscuglio dèlia reazione. Il prodotto grezzo seccato su calce si purifica cristallizzandolo dall'alcool etilico diluito.

C_6H_5 CH Br . CH Br . CH Br . CH Br . CO . COOH : Calcolato Br : 61,27 ;
Trovato Br : 61,04.

Questo tetrabromo derivato si presenta sotto forma di aghetti bianchi che a 200° diventano rossi e fondono a 218° : è insolubile in acqua ed in ligroina, poco solubile in benzolo ed in cloroformio, solubilissimo in alcool, solubile negli alcali e nel carbonato sodico.

L'etere etilico bromurato al solito modo fornisce due bromo derivati.

Dopo eliminato il cloroformio e seccato il residuo su calce, il prodotto grezzo si cristallizza dall'alcool : si separa da prima il tetra bromo derivato sotto forma di aghetti bianchi.

C_6H_5 CH Br . CH Br . CH Br . CH Br . CO . $COOC_2H_5$: Calcolato Br : 58,15;
Trovato Br : 58,07.

Fonde a 118° ed è solubile in alcool a caldo poco a freddo, assai solubile in benzolo anche a freddo, insolubile in ligroina ed in acqua.

Dalle acque madri del tetra-bromo derivato si separa col riposo il bibromo-derivato sotto forma di aghi gialli.

$C_{14}H_{14}O_3Br_2$: Calcolato Br : 41,02 ;
Trovato Br : 40,77.

Fonde a 86° ed è più solubile nei diversi solventi del corrispondente tetra-bromo derivato : insolubile in acqua, solubile a caldo in ligroina dalla quale cristallizza. Per ciò che si riferisce alla posizione dei due atomi di bromo (ossia se è stato saturato uno solo dei due doppi legami, o se i due atomi di bromo si sono addizionati al sistema dei due doppi legami coniugati secondo la regola di Thiele) non sono state fatte esperienze.

I fenilidrazoni dell'acido cinnamiliden-piruvico e del suo etere etilico descritti nella nota citata hanno un contegno di veri idrazoni.

Acido o-nitrobenzal-piruvico.

È stato preparato come si disse da Baeyer; colla fenilidrazina dà origine a due fenilidrazidi isomere, come ha dimostrato G. Heller (1).

Per azione del bromo fornisce un bibromo derivato che è stato preparato al solito modo e cristallizzato dall'alcool acquoso:

$NO_2 . C_6H_4 . CH Br . CH Br . CO . COOH$: Calcolato Br : 41,97 ; N : 3,67;
Trovato Br : 41,45 ; N : 3,76.

Fonde a 182° e si presenta sotto forma di aghetti incolori ben conformati, insolubili anche a caldo in benzolo ligroina ed acqua; solubilissimi in alcool caldo, meno a freddo, solubili in carbonato sodico.

Acido m-nitrobenzal-piruvico.

Il sale sodico si prepara nel seguente modo:

Gr. 7,5 di m-nitrobenzaldeide si sciolgono a caldo in gr. 4,4 di acido piruvico ed alla soluzione raffreddata si aggiunge, agitando fortemente, e raffreddando energicamente con acqua 3 gr. di soda in 30 cm^3 di acqua. Si continua l'agitazione energica dopo l'aggiunta della soda: il miscuglio della reazione si rapprende assai presto in una massa gialla. Il sale sodico così ottenuto lavato con alcool viene cristallizzato dall'alcool. Si presenta sotto forma di aghetti gialli contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione.

$NO_2C_6H_4 . CH : CH . CO . COONa . H_2O$: Calcolato **N** : 5,37 ; Na : 8,81
Trovato » 5,59 ; » 8,84

Per mettere in libertà l'acido, il sale sodico — non è necessario impiegare il prodotto cristallizzato dell'alcool — si scioglie in acqua a lieve calore, e la soluzione, filtrata se occorre, si acidifica con ac. cloridrico diluito.

Il precipitato ottenuto si cristallizza dall'acqua:

(1) B., *43*, 1923.

$NO_2C_6H_4CH : CH . CO . COOH$ Calcolato C: 54,25; H: 3,16; N: 6,33
Trovato » 54,47; » 3,33; » 6,32

Questo acido si presenta sotto forma di bellissimi aghi giallo-chiari fondenti a 111°, discretamente solubili nei diversi solventi organici.

Il bibromo-derivato preparato come al solito e cristallizzato dal benzolo si presenta sotto forma di lunghi aghi setacei fondenti a 64°:
$NO_2C_6H_4 . CH Br . CHBr . CO . COOH$ Calcolato Br.: 41,97; N: 3,67
Trovato » 41,43; » 3,82

Acido p-nitrobenzal-piruvico.

Il sale sodico si prepara collo stesso modo del m-nitro derivato e si ha sotto forma di squamette giallo-chiare. Per mettere in libertà l'acido, il sale sodico si scioglie in acqua a lieve calore e la soluzione si acidifica con ac. cloridrico. Il precipitato viene purificato cristallizzandolo ripetutamente dalla ligroina:
$NO_2C_6H_4 . CH : CH. CO. COOH$: Calcolato C: 54,25; H: 3,16; N: 6,33
Trovato » 54,01; » 3,33; » 6,43

Quest'acido si presenta sotto forma di aghi bianchi lucenti fondenti a 117°, insolubili in acqua, solubile a caldo in ligroina, assai solubili negli altri solventi organici.

A differenza dell'ac. m-nitrobenzal-piruvico il rendimento per il p-derivato è assai piccolo perchè per azione della soda si forma una sostanza bruna in grande quantità. Un miglior rendimento si ha sciogliendo a caldo la p-nitrobenzaldeide in 3-4 volte il suo peso di ac. piruvico e facendo passare, dopo raffreddamento, nel miscuglio una corrente di ac. cloridrico gassoso sino a saturazione. Dopo alcune ore, qualche volta dopo alcuni giorni il tutto si rapprende in una massa cristallina.

I cristalli filtrati alla pompa e cristallizzati dalla ligroina sono identici a quelli ottenuti col metodo precedente.

Il bibromo derivato si ottiene al solito modo e si purifica cristallizzandolo da poco alcool. Si presenta sotto forma di aghetti bianchi fondenti a 78°, solubilissimi in alcool, discretamente solubili in ligroina, insolubili in acqua, solubili nei carbonati e nell'ammoniaca.

$NO_2 . C_6H_4 . CHBr . CHBr . CO . COOH$: Calcolato Br: 41,97 ; N: 3,67
Trovato » 41,82 ; » 3,86.

Acido Anisal-piruvico.

Si ottiene sciogliendo gr. 13,6 di anisaldeide (una mol.) in gr. 8,8 di acido piruvico (una molecola) ed aggiungendo lentamente alla soluzione 60 ccm^3 di soda al 10 %. Durante l'aggiunta della soda bisogna agitare energicamente il miscuglio e raffreddare esternamente con acqua. Dopo alcune ore il sale sodico separatosi si filtra alla pompa e si cristallizza dall'alcool. Così si ottiene sotto forma di laminette incolore:

$CH_3 . O. C_6H_4 . CH : CH . CO . COONa$: Calcolato Na 10,09
Trovato » 10,26

Per acidificazione con ac. cloridrico diluito dalla soluzione acquosa del sale precipita l'acido anisal-piruvico, che si purifica cristallizzandolo dall'alcool. Contiene $^1/_3$ di mol. di alcool di cristallizzazione:

$C_{11}H_{10}O_4 . ^1/_3 C_2H_5OH$ Calcolato C: 63,25 ; H : 5,42 (1)
Trovato » 63,05 ; 63,16 ; 63,21 ; » 5,41 ;
5.43 ; 5.41.

Scaldato in stufa sino a peso costante perde l'alcool.

$CH_3O . C_6H_4 . CH : CH . CO . COOH$: Calcolato C : 64,07 ; H : 4,85.
Trovato C : 63,97 : H : 5,17.

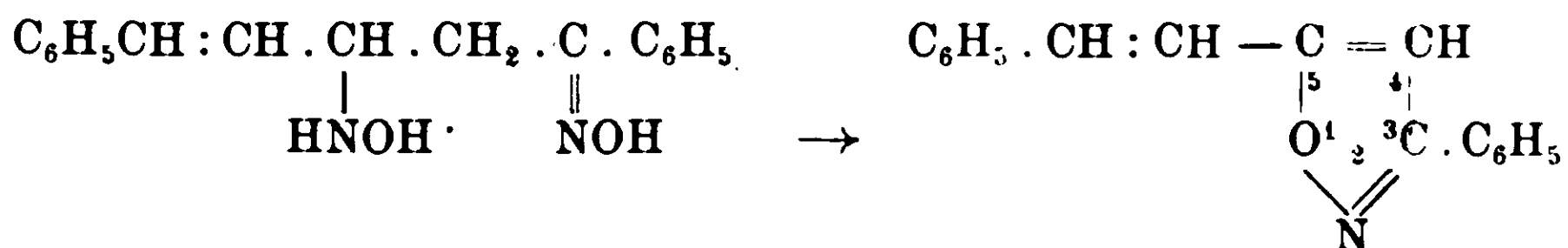
Si presenta sotto forma di aghetti giallognoli fondenti a 81°, discretamente solubili nei diversi solventi organici, e nell'acqua calda.

Il bibromo derivato preparato al solito modo si presenta sotto forma di squamette bianche solubilissime a caldo in alcool metilico ed etilico, e molto a freddo, discretamente solubili in benzolo ed in cloroformio a freddo ed a caldo insolubili in ligroina ed in acqua. Cristallizzato dall'alcool al 20 % fonde a 125°; si scioglie nei carbonati alcalini.

$CH_3O . C_6H_4 . CHBr . CHBr . CO . COOH$: Calcolato Br: 43,68 ;
Trovato Br: 43,46.

(1) Lo analisi si riferiscono a preparazioni differenti.

In una Nota precedente ([1]) ho mostrato che per ossidazione dell'α-cinnamiliden-acetofenon-idrossilaminossima si ottiene acido benzoico ed una sost. $C_{17}H_{13}ON$ fondente a 138°, alla quale in base alle considerazioni svolte in quelle e nelle note precedenti fu assegnata la costituzione di 5-stiril-3-fenil-iso-osazolo:

$$C_6H_5CH:CH.\underset{\displaystyle HNOH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH-\overset{5}{C}=\overset{4}{C}H \;\; (O^1-N^2=\overset{3}{C}.C_6H_5)$$

H. Ryan e J. M. Dumba ai quali è certamente sfuggito il mio lavoro occupandosi della preparazione di β. dichetoni non saturi e degli iso-osazoli corrispondenti hanno ottenuto per azione dell'idrossilamina sul cinnamoil-benzoil-metano un fenil-stiril-iso-osazolo fondente a 137°-138° come il prodotto da me ottenuto e descritto nella nota citata ([2]).

I suddetti AA. considerano veramente il prodotto in questione come un 5-fenil-3-stiril-iso-osazolo, mentre al prodotto da me ottenuto spetta la costituzione di un 3-fenil-5-stiril-iso-osazolo.

Assai verosimilmente tale è la costituzione da assegnarsi anche al prodotto di R. e D., poichè dal cinnamoilbenzoilmetano:

$$C_6H_5CH:CH.CO.CH_2.CO.C_6H_5$$

possono ottenersi per azione dell'idrossilamina due isoosazoli isomeri ([3]).

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

([1]) Rendiconti R.le Acc. d. Lincei, XX, 2°, 25, G. 42. I. 441.
([2]) Proc. Roy. Irish Acc. 1913, *32*, 1.
([3]) Le ricerche alla quale si riferisce questa Nota sono state eseguite nel periodo precedente la nostra guerra. La pubblicazione appare soltanto ora in causa del mio richiamo alle armi dal maggio 1915 sino a questi giorni.

Modificazione all'apparecchio di V. Meyer per la determinazione della densità di vapore.

Nota di GIOVANNI ROMEO.

Il metodo per spostamento di V. Meyer per la determinazione della densità di vapore e quindi dei pesi molecolari, risponde assai bene nella pratica; nondimeno l'apparecchio del Meyer, malgrado le modificazioni subite ([1]). presenta ancora degli inconvenienti.

Innanzi tutto l'apparecchio è così alto che il maneggio della campanella nella quale si raccoglie l'aria, specialmente quando si operi sopra un tavolo non sufficientemente basso, diventa incomodo.

Inoltre, essendo il mantello che avvolge il tubo destinato a ricevere la sostanza, molto alto, occorre un tempo abbastanza lungo perchè il detto tubo venga riscaldato uniformemente, inconveniente questo molto più spiccato quando si tratti di sostanze che bollono ad una temperatura abbastanza elevata.

Finalmente, malgrado la lunghezza del tubo di sviluppo, in alcuni casi può succedere che una parte del vapore della sostanza si condensi sulle parti fredde dell'apparecchio.

Nell'apparecchio da me modificato questi inconvenienti sono eliminati. In esso il tubo unico d'introduzione della sostanza e di sviluppo del vapore usato dal Meyer è sdoppiato.

Attorno al tubo A destinato all'introduzione della sostanza, alto soltanto cm. 17, si avvolge il tubo di sviluppo B, foggiato a spirale, appunto per dare la minore altezza possibile all'apparecchio.

Questo tubo è nondimeno, considerato dritto, più lungo di quello di Meyer.

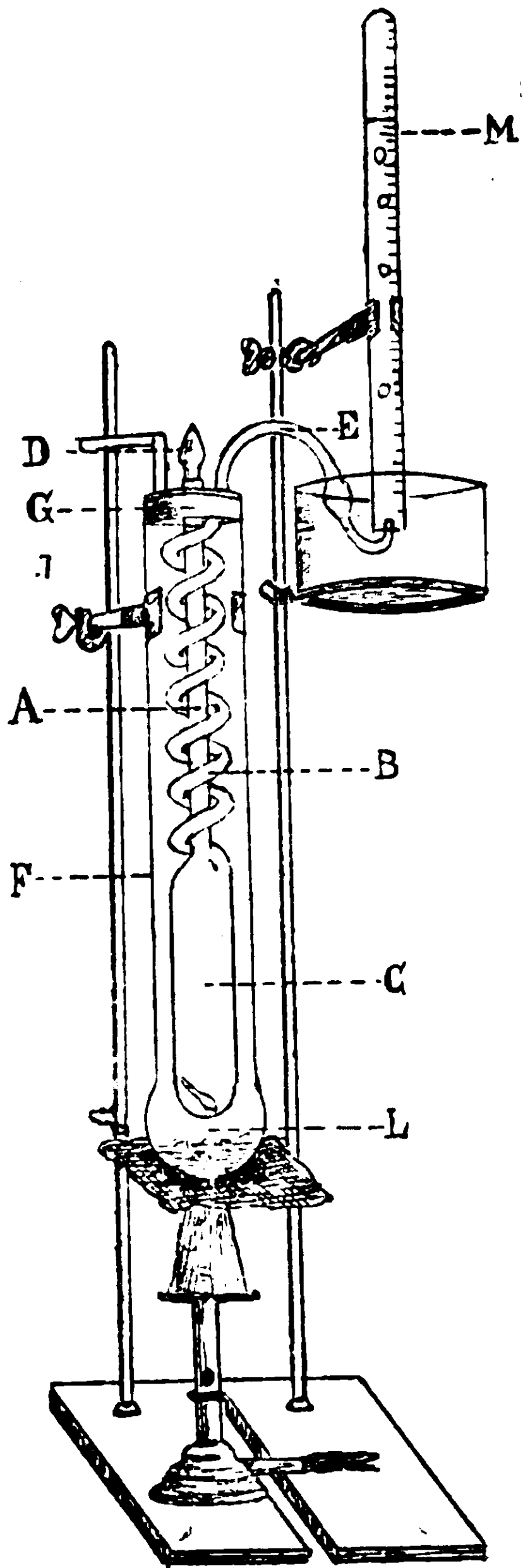
Il rigonfiamento C ha la capacità di circa cmc. 125. Il tappo conico D di vetro, smerigliato e vuoto, penetra nel tubo d'introduzione della sostanza fin dove questo è in contatto col vapore che si svi-

([1]) (L. Meyer, Ber. 1880, t XIII, 991); (Valente Z. f. physik. chem. 1896 t. XIX pag. 406.); Piccard, (Ber. 13, 1080); Mahlmann, (B 18, 1624); (V. Meyer e Biltz (B. 21, 688).

luppa nel manto esterno e ciò per evitare che vapori della sostanza possano condensarsi. Il tubo curvo E destinato allo svolgimento dell'aria, è alquanto affilato verso l'estremità. Il manto F è alto cm. 38,5 col diametro di cm. 5,1 nella parte cilindrica e di cm. 6,6 in quella sferica. Il tappo di sughero G è tagliato in tre pezzi e porta tre fori, per uno dei quali passa un breve tubo ad angolo retto per l'uscita del vapore che si svolge nel manto F e che, occorrendo, può mandarsi in un refrigerante.

L'apparecchio, montato, è alto circa 40 cm., cioè circa la metà di quello di Meyer.

Modo di operare. — Dopo essersi assicurati della perfetta tenuta del tappo D, che è bene spalmare con un pochino di sego soltanto verso la parte superiore, l'apparecchio perfettamente asciugato all'interno, viene montato come si rileva dalla figura. Data l'altezza non rilevante dell'apparecchio, qualora si usino per l'introduzione della sostanza delle fialette leggere, non c'è bisogno di porre sul fondo del rigonfiamento C dell'amianto o della lana di vetro che sono talvolta causa di errori.

Nel manicotto F si introduce il liquido il cui vapore dovrà scaldare il tubo contenente la sostanza, in modo però che la bolla L ne sia riempita per circa metà. Il tubo di svolgimento E viene immerso nell'acqua contenuta in una bacinella: accanto all'estremità di esso

pesca una campanella di vetro graduata M, del volume di 50 cmc. anch'essa piena d'acqua.

Si fa bollire il liquido contenuto nel manto esterno e quando cessa lo svolgimento di bolle dal tubo E si introduce l'estremità di quest'ultimo nella campanella, indi, continuando a scaldare, si toglie il tappo D e s'introduce rapidamente la fialetta contenente la sostanza di cui si vuole determinare la densità di vapore, riponendo immediatamente il tappo, al di sopra del quale, per mantenerlo bene aderente, si può porre, volendo, un cappelletto di piombo. Si seguita a scaldare fino a che cessa lo sviluppo di bolle pel tubo E. Il volume di aria raccolto, ridotto alla temperatura di 0° ed alla pressione di 760 mm. rappresenta il volume che occuperebbe la sostanza impiegata se potesse conservare lo stato aeriforme alla temperatura ed alla pressione anzidette.

Dividendo il peso della sostanza adoperata per il peso di un volume di idrogeno uguale al volume di aria raccolto, si ha la densità rispetto all'idrogeno che moltiplicata per il peso molecolare dell'idrogeno darà il peso molecolare cercato.

Parecchie determinazioni di pesi molecolari di sostanze già studiate da questo punto di vista, come benzolo, cloroformio, acqua, ecc. eseguite con l'apparecchio dianzi descritto, hanno dato risultati esatti.

L'apparecchio venne costruito, dietro le mie indicazioni, dalla Spett. Ditta A. C. Zambelli di Torino.

Messina, Istituto di Chimica Generale della R. Università, Marzo, 1919.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sopra alcuni casi di influenza di solubilità. — I. Combinazioni della tiosinammina esistenti in soluzione acquosa.

Nota di G. BARGELLINI.

Sono noti nella letteratura chimica molti esempi di sostanze, inorganiche od organiche, poco solubili in un solvente, delle quali la solubilità aumenta, spesso considerevolmente, quando nel solvente stesso si trovano disciolte altre sostanze.

Specialmente la pratica farmaceutica ha fatto conoscere molti di questi esempi e l'arte farmaceutica li mette spesso a profitto. Questi esempi sono talvolta riferiti come casi di « *influenza di solubilità* » parole con le quali si indica in maniera indeterminata il fenomeno senza accennare alle cause che lo producono. In verità l'esperienza ha dimostrato che l'aumento di solubilità è dovuto molte volte alla formazione nelle soluzioni di composti più facilmente solubili.

L'esempio del iodio che si scioglie poco nell'acqua e molto nelle soluzioni acquose di ioduro di potassio, l'esempio del cloruro mercurico che si scioglie nelle soluzioni acquose di cloruro sodico più facilmente che nell'acqua, furono dei primi ad essere conosciuti e ad essere studiati. Paternò e Peratoner (1) che studiarono la questione delle soluzioni di iodio in ioduro di potassio quasi contemporaneamente a Leblanc e Noyes (2) dimostrarono con esperienze crioscopiche che nelle soluzioni di iodio in ioduro di potassio devesi ammettere l'esistenza del composto KI_3.

In seguito furono eseguite altre ricerche in questo campo per conoscere se l'aumento di solubilità di una sostanza quando sia disciolta nella soluzione acquosa di un'altra fosse dovuto alla formazione di nuovi composti in soluzione: a questo scopo fu spesso applicato lo stesso criterio che per la prima volta era stato applicato da Paternò e Peratoner e da Leblanc e Noyes, criterio che essenzialmente consiste nel determinare per mezzo della crioscopia, il numero delle molecole disciolte nell'unità di volume.

(1) Paternò e Peratoner, Gazz. Chim. Ital., *21* (1) 110 (1891).
(2) Leblanc e Noyes, Zeitsch. physikal. Ch., *6*, 385 (1891).

Se ad una soluzione acquosa di una sostanza A di concentrazione nota e di noto punto di congelamento si aggiunge una sostanza B, capace di combinarsi molecola a molecola con la sostanza A, il punto di congelamento della soluzione resta lo stesso, perchè resta lo stesso il *numero* di molecole disciolte nell'unità di volume.

Se invece la sostanza B che si aggiunge è completamente indifferente rispetto alla sostanza A, il punto di congelamento della soluzione, appunto perchè dipende dal *numero* e non dalla *qualità* delle molecole disciolte nell'unità di volume, si potrà calcolare additivamente dalle concentrazioni di A e di B.

Spesso però, specialmente nel caso di composti organici, si formano composti di addizione che in soluzione acquosa sono più o meno scissi nei loro componenti [1] onde avviene che, mescolando questi in soluzione acquosa, il composto si forma soltanto parzialmente. Anche in questo caso però è evidente che la crioscopia ci può indicare la presenza del composto nella soluzione con anomalie che si riscontreranno fra il punto di congelamento trovato e quelli calcolati.

Dopo le esperienze fatte con iodio sciolto in soluzione acquosa di ioduro di potassio, Leblanc e Noyes [2] sperimentarono anche con cloruro mercurico sciolto in cloruro sodico, con cianuro di argento sciolto in cianuro di potassio etc., dimostrando l'esistenza di composti nelle soluzioni.

Più recentemente Paternò e Oliveri-Mandalà [3] fecero esperienze crioscopiche con iodio in soluzioni acquose di HI, con bromo in HBr, con cloro in HCl, esperienze dalle quali si può concludere ammettendo l'esistenza dei composti HI_3, HBr_3 e HCl_3 nelle soluzioni.

Nel 1910 Pellini e Amadori [4] applicando di nuovo lo stesso criterio, poterono dimostrare che l'aumento di solubilità della caffeina quando viene disciolta in una soluzione acquosa di benzoato di sodio è da attribuirsi ad una avvenuta combinazione chimica.

(1) Per citare un esempio, rammenterò che Garelli e Barbieri (Gazz. Chim. Ital., *36* (2) 168 — (1906) prendendo il composto fusibile a 101° che l'antipirina fa con la resorcina, dimostrarono, con esperienze crioscopiche, che in soluzione acquosa diluita è completamente scisso nei suoi componenti.

(2) Leblanc e Noyes, loc cit.

(3) Paternò e Oliveri-Mandalà, Rend. Soc. Chim. Ital., *1907* pag. 211.

(4) Pellini e Amadori, Rend. Lincei, *1910* (1) 333 e 480.

Lo stesso Pellini ([1]) oltre che con la crioscopia, cercò di avere qualche luce sulla questione del benzoato di sodio e caffeina, studiando le variazioni di solubilità di uno dei componenti per aggiunta di quantità successivamente crescenti dell'altro ad una temperatura costante, cioè determinando le isoterme di solubilità. Analogo criterio era stato applicato anche in altri casi, p. es. da Herz ([2]) per la coppia ac. borico - ac. ossalico.

Altre volte è stata invece messa a profitto la determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni per ricercare se nelle soluzioni stesse sono presenti dei complessi.

Applicando l'uno o l'altro dei criteri sopra rammentati, è stata dimostrata in molti casi la formazione di nuovi composti nelle soluzioni.

Non è però permesso di generalizzare e non si può asserire che tutti i casi simili di influenze di solubilità siano dovuti alla formazione nelle soluzioni di nuovi composti più facilmente solubili.

Da esperienze che ho incominciate (e che non riferirò finchè non saranno condotte a termine) sembra dubbio che ciò avvenga, per esempio, quando il cloridrato di chinina viene disciolto in una soluzione acquosa di uretano. Eppure in una soluzione acquosa di uretano il cloridrato di chinina si scioglie molto più facilmente che nell'acqua e le iniezioni che con tale soluzione si possono fare (iniezioni secondo la formula del Prof. Gaglio) sono meno dolorose di quelle fatte con cloridrato di chinina solo.

Si potrebbe pensare in questo caso che la presenza dell'uretano alteri la natura del solvente e quindi il grado di dissociazione del cloridrato di chinina ([3]): ma su questo argomento ritornerò quando avrò fatto altre esperienze con la coppia uretano-cloridrato di chinina.

Molti altri esempi di simili influenze di solubilità sono noti ([4]) specialmente fra le sostanze organiche: manca però uno studio accurato e sistematico sull'argomento.

([1]) Pellini, Rend. Lincei, *1910* (1) 329.

([2]) Herz, Zeitsch. anorg. Ch., *66*, 93 (1910).

([3]) Un caso analogo sarebbe per esempio quello studiato da Rothmund, Zeitsch. physikal. Ch., *33*, 413 (1900).

([4]) Per un'ampia letteratura sull'argomento vedi Rothmund-Löslichkeit und Löslichkeit-beeinflüssung — Voi. 7 — Handbuch der Angew. Physik. Ch., herausgegeben von Bredig — Leipzig 1907.

L'antipirina è una delle sostanze che più si presta a formare con altre sostanze organiche complessi molecolari facilmente solubili: sono noti per esempio numerosi composti dell'antipirina con diversi fenoli. In molti trattati di Materia Medica inoltre è riferito che i sali di chinina e di caffeina si disciolgono nelle soluzioni acquose di antipirina più facilmente che nell'acqua.

La solubilità della stessa caffeina nell'acqua viene aumentata non solo per la presenza di antipirina oppure di benzoato sodico ma anche dal salicilato o dal cinnamato sodico (Tanret) oppure dal sale di sodio dall'acido 2-fenil-chinolin-4-carbonico (Atophan) (1) o anche, ciò che è meno noto, dalla resorcina.

È da rammentarsi il caso di molti fenoli poco solubili nell'acqua (come il timolo, il guaiacolo, il p-nitrofenolo etc.) i quali si disciolgono invece facilmente nelle soluzioni acquose di resorcina (2).

Il sapore amaro che acquista una soluzione acquosa di acido salicilico in presenza di borace, se non è da riferirsi come un caso di influenza di solubilità, è molto probabilmente un caso che deve essere spiegato con l'ammettere l'esistenza di un nuovo composto nella soluzione.

Tralasciando di citare altri dei numerosi esempi conosciuti e non ancora spiegati di influenze di solubilità, rammenterò un altro dei casi più noti nella letteratura farmaceutica, quello della *Tiosinammina* (Allil-tiourea) la quale, mentre si discioglie nell'acqua fredda soltanto nella proporzione del 3 % si discioglie invece fino al 5 e al 6 % nelle soluzioni acquose di salicilato di sodio, nelle soluzioni dei fenoli e specialmente nelle soluzioni di antipirina.

Le iniezioni fatte con *Fibrolisina* (con questo nome la Ditta Merck metteva in commercio fialette contenenti una soluzione acquosa di tiosinammina e salicilato sodico) sono meno dolorose di quelle fatte con tiosinammina sola.

Questa maggiore solubilità, questa azione fisiologica differente della tiosinammina quando è disciolta nell'acqua in presenza di salicilato sodico oppure di antipirina o di resorcina, faceva pensare alla formazione nelle soluzioni di nuovi composti dotati di maggiore solubilità e di azione meno caustica.

(1) D. R. P. 199690 — C. B. *1908* (2) 359.
(2) D. R. P 264389 — C. B. *1913* (2) 1263.

Di questi casi appunto mi sono occupato, ricercando con una serie di esperienze criscopiche se veramente si tratti anche quì della formazione nelle soluzioni di complessi molecolari più facilmente solubili.

Le esperienze che ho fatte con salicilato di sodio, con resorcina e con antipirina da una parte, con tiosinammina dall'altra, mi hanno dato sempre come resultato l'osservazione di una serie di anomalie nei punti di congelamento (abbassamenti minori del calcolato) anomalie che si possono spiegare ammettendo la formazione, sia pure parziale, di nuovi composti più facilmente solubili nelle soluzioni.

Un'altra serie di esperienze fu da me eseguita con la metil-tiourea e con la tiourea stessa, per vedere se la capacità di combinarsi con l'antipirina etc. fosse connessa con la presenza del gruppo allilico che è nella tiosinammina (= allil-tiourea) oppure fosse invece una proprietà generale della tiourea e dei suoi alchil-derivati. Siccome ancora con la tiourea e con la metil-tiourea si hanno sensibili divergenze dagli abbassamenti dei punti di congelamento calcolati, devesi concludere che anche in questi casi si formano complessi in soluzione e che quindi si tratta di una proprietà che molto probabilmente è generale per la tiourea e per i suoi derivati alchilici.

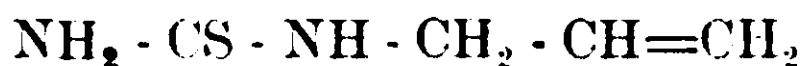
Aggiungerò infine che non ho mai isolato allo stato solido nessuno dei composti la presenza dei quali nelle soluzioni si può considerare come dimostrata dalle esperienze crioscopiche che ho eseguite. Facendo evaporare p. es. una soluzione acquosa che contiene antipirina e tiosinammina nei rapporti equimolecolari, si ha come residuo un olio denso che neppure dopo molti giorni assume aspetto cristallino.

Non ho insistito a fare esperienze per isolare qualche composto allo stato solido: quand'anche l'avessi isolato, la cosa aveva un'importanza secondaria, perchè non potrebbe mai escludersi che la composizione del composto che eventualmente si potesse separare allo stato solido fosse differente da quella del composto che si trova presente nella soluzione.

PARTE SPERIMENTALE

Serie Tiosinammina-Salicilato sodico.

La *Tiosinammina* o *allil-tiourea* della formula:

$$NH_2 - CS - NH - CH_2 - CH{=}CH_2$$

occorrente per le esperienze che descriverò, fu preparata facendo agire l'ammoniaca sull'isosolfocianato di allile (essenza di senape). Cristallizza dall'acqua in cristalli rombici incolori. Fonde a 76-77°.

Solvente: Acqua ($K = 18,5$)

Tiosinammina $C_4H_8N_2S$ — P. M. = 116

Tiosinammina Conc. %	Trovato Abbass.	P. M.
0,49	0,09	100
0,98	0,18	100
1,56	0.285	101
1,98	0,36	101
2,56	0,455	104
2,93	0,51	106
3,22	0,54	110

Nell'ultima determinazione però si separa un po' di sostanza, mentre si raffredda la soluzione. La solubilità della tiosinammina nell'acqua a 0° non è superiore al 3 %.

Salicilato sodico $C_7H_5O_3Na$ — P. M. = 160.

	Salicilato sodico Conc. %	Trovato Abbass.	P. M.
a)	1,95	0,52	69
b)	4,07	0,97	77
c)	5,93	1,40	78
d)	8,09	1,91	78
e)	9,75	2,20	82

Le esperienze con la coppia salicilato di sodio-tiosinammina furono eseguite prendendo le cinque soluzioni acquose di salicilato di sodio, sopra riportate, facendo disciogliere in ciascuna di esse quantità crescenti di tiosinammmina fino al limite di solubilità e determinando i punti di congelamento delle soluzioni così ottenute.

Determ. I. — Alla soluzione *a*) di salicilato di sodio al 1,95 % si aggiunge tiosinammina: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
0,636	0,10	116
1,31	0,20	121
1,77	0,26	126
2,39	0,34	130
3,01	0,42	132
4,20 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. II. - Alla soluzione *b*) di salicilato sodico al 4,07 % si aggiunge tiosinammina: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
0,709	0,12	109
1,57	0,23	122
2,40	0,35	127
3,16	0,43	135
4,50 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. III. — Alla soluzione *c*) di salicilato di sodio al 5,93 % si aggiunge tiosinammina: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
1,01	0,155	120
2,09	0,31	124
3,14	0,44	132
4,24 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. IV. — Alla soluzione *d*) di salicilato di sodio al 8,09 °/₀ si aggiunge tiosinammina: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. °/₀ Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
1,04	0,14	137
2,15	0,27	147
3,23	0,39	153
4,29	0,45	176

5,32 si deposita sostanza durante il raffreddamento.

Determ. V. — Alla soluzione *e*) di salicilato di sodio al 9,75 °/₀ si aggiunge tiosinammina: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. °/₀ Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
0,845	0,10	156
2,55	0,295	160
4,26	0,48	164

5,70 si deposita sostanza durante il raffreddamento.

Dalle esperienze sopra riportate si vede che la tiosinammina, la quale nell'acqua si scioglie solo nella proporzione del 3 °/₀, si discioglie nelle soluzioni acquose di salicilato di sodio fino alla proporzione del 5 °/₀ circa.

L'abbassamento prodotto dalle molecole di tiosinammina aggiunta non si somma integralmente all'abbassamento prodotto dalle molecole di salicilato sodico presenti nella soluzione, ma è sempre minore di quello che sarebbe calcolato, donde i pesi molecolari maggiori riportati nelle tabelle: questa differenza è tanto più grande quanto maggiore è la concentrazione della primitiva soluzione di salicilato sodico.

Questo modo di comportarsi della tiosinammina quando è sciolta nelle soluzioni acquose di salicilato sodico è indizio che nelle soluzioni si trovano presenti complessi molecolari che il salicilato sodico forma con la tiosinammina e tali complessi sono presenti nelle soluzioni concentrate in quantità maggiore che nelle soluzioni diluite.

Serie Tiosinammina-Antipirina.

Le esperienze con la coppia antipirina-tiosinammina furono eseguite come quelle descritte per il salicilato sodico, cioè preparando prima cinque soluzioni acquose di antipirina,

Antipirina $C_{11}H_{12}ON_2$ — P. M. = 188

	Antipirina	Trovato	
	Conc. %	Abbass.	P. M.
A)	1,98	0,21	174
B)	3,91	0,385	187
C)	6,04	0,56	199
D)	7,97	0,69	213
E)	9,95	0,81	227

facendo disciogliere in ciascuna di esse quantità crescenti di tiosinammina fino al limite di solubilità e determinando i punti di congelamento delle soluzioni così ottenute:

Determ. I. — Alla soluzione A) di antipirina al 1,98 % si aggiunge tiosinammina: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. % Tiosinammina	Trovato	
(P. M. = 116)	Abbass.	P. M.
1,05	0,17	114
2,04	0.31	121
3,12	0,45	128
4,16	0.57	135
5,13 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. II. — Si aggiunge tiosinammina alla soluzione B) di antipirina al 3,91 %

Conc. % Tiosinammina	Trovato	
(P. M. = 116)	Abbass.	P. M.
1,98	0,26	140
3,92	0,48	151
5,90 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. III. — Si aggiunge tiosinammina alla soluzione C) di antipirina al 6,04 %

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
0,99	0.12	152
1,99	0,24	153
3,02	0,34	164
4,02	0,44	169
5,02	0,50	185

6,20 si deposita sostanza durante il raffreddamento.

Determ. IV. — Si aggiunge tiosinammina alla soluzione D) di antipirina al 7,97 %

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
0,50	0,06	154
1,01	0,11	169
2,00	0,20	185
2,98	0,29	190
3,97	0,37	198
4,99	0,45	205

6,15 si deposita sostanza durante il raffreddamento.

Determ. V. — Si aggiunge tiosinammina alla soluzione E) di antipirina al 9,95 %

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
0,49	0,055	164
0.98	0,10	181
1,94	0,185	194
2,93	0,27	200
3,88	0,345	208
4,83	0,40	223
5,98	0,475	232

6.96 si deposita sostanza durante il raffreddamento.

Le determinazioni sopra riferite mostrano evidenti anomalie nei punti di congelamento trovati rispetto a quelli che sarebbero calcolati se la tiosinammina non reagisse affatto con l'antipirina, indizio che nelle soluzioni, accanto a molecole di antipirina e a molecole di tiosinammina devono trovarsi ancora molecole di composto « antipirina + tiosinammina ». Tali divergenze sono tanto maggiori quanto maggiori sono le concentrazioni di tiosinammina e di antipirina, appunto perchè il complesso molecolare che si forma in soluzione è tanto meno scisso nei suoi componenti quanto più è concentrata la soluzione: per 9,95 % di antipirina e 5,98 % di tiosinammina, l'abbassamento termometrico (0,475) arriva ad essere la metà di quello che sarebbe calcolato (0,953) se la tiosinammina non formasse composto con l'antipirina.

Poichè dalle esperienze eseguite con soluzioni acquose di antipirina e tiosinammina era da concludersi che queste due sostanze sono capaci di formare complessi molecolari facilmente solubili i quali in soluzione acquosa sono più o meno scissi nei componenti, volli fare alcune determinazioni crioscopiche in solventi diversi dall'acqua, con la speranza che in soluzioni non acquose questi complessi fossero non scissi o almeno meno scissi nei componenti e che quindi si potesse in tal modo mettere meglio in evidenza la loro formazione.

Il benzolo non va bene a questo scopo perchè la tiosinammina vi si scioglie poco o niente: meglio si presta invece l'acetofenone.

Determ. I. — Solvente: Acetofenone (K = 56,5)

Conc. % Antipirina (P. M. = 188)	Trovato Abbass.	P. M.
2,81	0,84	189

Si aggiunge tiosinammina e prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
0,97	0,28	195
2,11	0,60	198
3,11	0,90	195
4,04	1,20	190

Determ. II. — Solvente: Acetofenone (K = 56,5)

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
1,24	0,60	116
1,57	0,73	121
2,90	1,34	122
4,11	1,75	132

Si aggiunge antipirina a quest'ultima soluzione e prendendo come 0° il suo punto di congelamento, si ha:

Conc. % Antipirina (P. M. = 188)	Trovato Abbass.	P. M.
1,28	0,21	344
2,90	0,46	351
4,42	0,70	356

Dalle due determinazioni sopra riportate, eseguite con soluzioni di antipirina e di tiosinammina in acetofenone, si vede che si hanno anormali abbassamenti dei punti di congelamento, che si possono interpretare, anche in questo caso, ammettendo che nelle soluzioni si formino complessi molecolari.

Anche in soluzione nell'acetofenone questi complessi sono più o meno scissi nei componenti: le anomalie osservate sono però più forti di quelle notate in soluzione acquosa, indizio che la scissione è minore.

Alcune altre esperienze ho eseguite con la coppia tiosinammina-antipirina in soluzione nel nitrobenzolo: pare che in questo solvente si abbia lo stesso comportamento come in acetofenone.

Serie Tiosinammina-Resorcina.

Le esperienze con la coppia tiosinammina-resorcina furono eseguite come le precedenti, cioè preparando prima tre soluzioni acquose di resorcina,

Resorcina $C_6H_6O_2$ — P. M. = 110.

	Resorcina	Trovato	
	Conc. %	Abbass.	P. M.
α)	7.73	1,26	113
β)	9,41	1,45	120
γ)	11,52	1,69	126

facendo disciogliere in ciascuna di esse quantità crescenti di tiosinammina e determinando i punti di congelamento delle soluzioni così ottenute.

Determ. I. — Si aggiunge tiosinammina alla soluzione α) di resorcina al 7,73 %: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. % Tiosinammina	Trovato	
(P. M. = 116)	Abbass.	P. M.
0,93	0,08	215
1,90	0,17	206
2,94	0,28	194
3,90	0,35	206
4,85	0,41	218
5,84	0,48	225

Determ. II. — Si aggiunge tiosinammina alla soluzione β) di resorcina al 9.41 %.

Conc. % Tiosinammina	Trovato	
(P. M. = 116)	Abbass.	P. M.
0,91	0.06	280
1,83	0,13	260
2,77	0,225	227
3,74	0,29	238
4,59	0,35	242
5,47	0,41	246

Determ. III. — Si aggiunge tiosinammina alla soluzione γ) di resorcina all'11,52 %.

Conc. % Tiosinammina (P. M. = 116)	Trovato Abbass.	P. M.
1.04	0,07	275
2,09	0,15	257
3,16	0,22	265
4,26	0,29	272
5,34	0,35	282
6,39	0,41	288

Le esperienze fatte colla coppia resorcina-tiosinammina hanno dato risultati analoghi a quelli ottenuti colla coppia antipirina-tiosinammina.

La solubilità della tiosinammina in soluzioni acquose di resorcina è molto maggiore che nell'acqua sola: le divergenze fra gli abbassamenti dei punti di congelamento trovati e quelli che sarebbero calcolati (se la tiosinammina non si combinasse con la resorcina) sono ancora maggiori delle divergenze osservate per la coppia antipirina-tiosinammina.

Questo comportamento mostra che in soluzione acquosa deve trovarsi il composto « resorcina + tiosinammina » e che nella soluzione questo composto è meno scisso nei componenti di quello che sia il composto « antipirina + tiosinammina ».

Serie Metil-tiourea-Aatipirina.

Alcune esperienze di confronto furono eseguite con la metil-tiourea.

Metil-tiourea $C_2H_6N_2S$ — P. M. = 90.

Metil-tiourea Conc. %	Trovato Abbass.	P. M.
0,95	0,25	70
1,83	0,42	80
2.72	0,59	85
3,61	0,74	90
4,64	0,92	93
5,50	1,06	96

Le esperienze furono eseguite nello stesso modo indicato per le coppie precedenti.

Determ. I.

Conc. °/₀ Antipirina (P. M. = 188)	Trovato Abbass.	P. M.
6,85	0.615	206

Si aggiunge metil-tiourea, e prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. °/₀ Metil-tiourea (P. M. = 90)	Trovato Abbass.	P. M.
0,964	0,16	111
1,91	0,30	117
2,93	0,45	120
3,90	0,59	122
4,90	0,71	127

Determ. II.

Conc. °/₀ Antipirina (P. M. = 188)	Trovato Abbass.	P. M.
11,17	0,885	233

Aggiungendo metil-tiourea, si ha:

Conc. °/₀ Metil-tiourea (P. M. = 90)	Trovato Abbass.	P. M.
0,95	0,125	140
1.88	0,24	145
2,79	0,35	147
3,72	0,46	149
4,65	0,57	150
5,61	0,68	152

La metil-tiourea, come lo dimostrano le due determinazioni sopra riportate, si comporta in modo analogo alla allil-tiourea (= tiosinammina). Le anomalie osservate nei punti di congelamento fanno pensare anche in questo caso che una parte delle molecole di antipirina

presenti nella soluzione si combinino con alcune delle molecole di metil-tiourea che si aggiungono, per formare complessi molecolari facilmente solubili nell'acqua.

Serie Tioarea-Antipirina.

Anche con la tiourea furono eseguite alcune esperienze di confronto.

Tiourea CH_4N_2S — P. M. = 76.

Tiourea	Trovato	
Conc. °/₀	Abbass.	P. M.
0,95	0,285	61
1,25	0,37	62
2,06	0,58	65
2,54	0,69	68
3,14	0,80	72
3,82	0,97	73
4,46	1,11	74
5,08	1,23	76

Determ. I.

Conc. °/₀ Antipirina	Trovato	
(P. M. = 188)	Abbass.	P. M.
5,08	0,50	192

Si aggiunge tiourea e, prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. °/₀ Tiourea	Trovato	
(P. M. = 76)	Abbass.	P. M.
0,95	0,20	88
1.90	0,40	88
2,84	0,59	89
3,82	0,77	92
4.78	0,92	96
5,74	1,10	97

Determ. II.

Conc. °/₀ Antipirina (P. M. = 188)	Trovato Abbass.	P. M.
9,00	0,75	222

Aggiungendo tiourea, si ha:

Conc. °/₀ Tiourea (P. M. = 76)	Trovato Abbass.	P. M.
0,97	0,17	105
1,99	0,34	108
3,02	0,51	109
4,00	0,67	110
4,97	0,81	113
5,94	0,95	115
7,02	1,11	117

Le due esperienze sopra riportate sono sufficienti a mostrare che anche la tiourea (come la tiosinammina e come la metil-tiourea) quando si scioglie in soluzioni acquose di antipirina si combina parzialmente con questa per formare complessi molecolari, la cui esistenza ci è rivelata dagli anormali punti di congelamento delle soluzioni, specialmente delle soluzioni più concentrate.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni casi di influenza di solubilità. — II. Combinazioni della caffeina esistenti in soluzione acquosa.

Nota di G. BARGELLINI.

Dopo le esperienze descritte nella Nota precedente, eseguite da una parte con tiosinammina e con altre tiouree, dall'altra con salicilato di sodio, con antipirina e con resorcina, volli studiare ancora altri casi di influenza di solubilità.

Poichè da lungo tempo è noto che la caffeina si scioglie nelle soluzioni acquose di antipirina più facilmente che nell'acqua, volli

ricercare se anche in questo caso, come per la coppia benzoato di sodio-caffeina, studiata da Pellini e Amadori ([1]) l'aumento di solubilità fosse dovuto alla formazione di un composto di addizione più facilmente solubile esistente in soluzione.

Le esperienze crioscopiche che ho eseguite e che sono riferite nella parte sperimentale, mostrano delle anomalie nei punti di congelamento delle soluzioni, anomalie le quali (come per la coppia benzoato di sodio-caffeina e per la coppia salicilato di sodio-tiosinammina) possono spiegarsi ammettendo una parziale formazione di complessi molecolari nelle soluzioni.

Dopo aver studiato la coppia antipirina-caffeina, avendo avuto occasione di notare che la caffeina si discioglie nelle soluzioni acquose di resorcina molto più facilmente che nell'acqua, feci una nuova serie di determinazioni crioscopiche con la caffeina disciolta in soluzioni acquose di resorcina di diverse concentrazioni. Le anomalie osservate anche in questo caso negli abbassamenti dei punti di congelamento sono indizio della esistenza di un composto « resorcina + caffeina » nelle soluzioni.

Esperienze di confronto eseguite con idrochinone e con pirocatechina mostrano che anche questi altri due fenoli bivalenti si comportano come la resorcina.

Col pirogallolo e con la floroglucina si hanno invece risultati differenti e non li riferirò per ora: pare che si formino composti non molto solubili nell'acqua, che erano già conosciuti ([2]).

La caffeina che nell'acqua si scioglie solo nella proporzione dell'1 % circa, si discioglie p. es. fino al 10 % nelle soluzioni acquose di resorcina al 3 % circa: in soluzioni acquose di resorcina più concentrate si scioglie anche di più.

Si ha così un modo che potrebbe esser messo a profitto nella pratica farmaceutica, per avere soluzioni acquose molto concentrate di caffeina.

Bisognerà naturalmente studiare prima se e come la presenza della resorcina trasformi le caratteristiche proprietà fisiologiche della caffeina e, se queste vengono cambiate, bisognerà fare uno studio

([1]) Pellini e Amadori, Rend. Lincei, 1910 (2) 333 e 480.
([2]) Ultée, C. B., 1910 (1) 519.

completo intorno all'azione fisiologica di questo nuovo [1] composto « resorcina + caffeina » molto solubile nell'acqua, che io non mi sono occupato di isolare, almeno per ora, ma che deve trovarsi presente nelle soluzioni acquose di caffeina e resorcina.

PARTE SPERIMENTALE.

Serie Antipirina-Caffeina.

È stato determinato prima di tutto come si comportano separatamente queste due sostanze quando sono sciolte nell'acqua.

Caffeina $C_8H_{10}O_2N_4$ — P. M. = 194.

Caffeina Conc. %	Trovato Abbass.	P. M.
0,22	0,02	203
0.46	0,04	212
0,706	0,06	217
0,95	0,08	219
1,20 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Bisogna naturalmente tener conto del fatto che essendo la caffeina tanto poco solubile nell'acqua si hanno abbassamenti termometrici molto piccoli e sono maggiori quindi le cause d'errore.

Antipirina $C_{11}H_{12}ON_2$ — P. M. = 188.

	Antipirina Conc. %	Trovato Abbass.	P. M.
A)	3.30	0,325	187
B)	5,03	0,49	190
C)	6,46	0,59	202
D)	8,74	0,74	218
E)	10,62	0,855	229
F)	15,28	1,13	250
G)	19,10	1,32	267

(1) Sono certamente composti differenti quelli descritti nel Biochemisches Handlexikon di Abderhalden, Vol. 9, pag. 282, ottenuti riscaldando in tubo chiuso sopra 100° la clorocaffeina con diversi fenoli, in soluzione acquosa alcalina.

Le esperienze con la coppia antipirina-caffeina furono eseguite prendendo le sette soluzioni acquose di antipirina, sopra riportate, facendo disciogliere in ciascuna di esse quantità crescenti di caffeina fino al limite di solubilità e determinando i punti di congelamento delle soluzioni così ottenute.

Determ. I. — Alla soluzione *A*) di antipirina al 3,30 % si aggiunge caffeina: prendendo come 0° il punto di congelamento di questa soluzione, si ha:

Conc. % Caffeina (P. M. = 194)	Trovato Abbass.	P. M.
0,99	0,04	457
1,95	0,08	451
3,00 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. II. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *B*) di antipirina al 5,03 %.

Conc. % Caffeina (P. M. = 194)	Trovato Abbass.	P. M.
0,858	0,03	529
1,69	0,06	521
2,54	0,09	522
3,40 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. III. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *C*) di antipirina al 6,46 %.

Conc. % Caffeina (P. M. = 194)	Trovato Abbass.	P. M.
0,933	0,03	575
1,91	0,06	588
2,77 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. IV. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *D*) di antipirina all'8,74 %.

Conc. % Caffeina (P. M. = 194)	Trovato Abbass.	P. M.
0,978	0,03	603
1,94	0,06	589
2,87	0,09	589
3,78 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. V. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *E*) di antipirina al 10,62 %.

Conc. % Caffeina (P. M. = 194)	Trovato Abbass.	P. M.
1,09	0,025	806
2,13	0,050	788
3,15	0,075	777
4,26 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. VI. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *F*) di antipirina al 15,28 %.

Conc. % Caffeina (P. M. = 194)	Trovato Abbass.	P. M.
0,95	0.02	878
1,87	0.04	865
2,88	0.06	888
3,87	0,08	895
4,82 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Determ. VII. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *G*) di antipirina al 19,10 %.

Conc. % Caffeina (P. M. = 194)	Trovato Abbass.	P. M.
1,09	0,02	1008
2,03	0,04	939
3,03	0,06	934
4,00	0,08	925
4,50	0,09	925
5,12 si deposita sostanza durante il raffreddamento.		

Dalle esperienze sopra riferite si vede chiaramente come aumenta la solubilità della caffeina quando sia disciolta in soluzioni acquose di antipirina invece che nell'acqua. Questa solubilità aumenta anzi tanto più quanto più sono concentrate le soluzioni di antipirina: mentre la caffeina si scioglie, com'è noto, nell'acqua nella proporzione dell'1 % circa, si scioglie invece per circa il 3 % in soluzioni di antipirina di media concentrazione e arriva a disciogliersi fino al 5 % circa in una soluzione di antipirina al 19 %.

Dalle determinazioni sopra riportate si vede inoltre che quando si aggiunge caffeina a soluzioni acqnose di antipirina, la caffeina produce abbassamenti minori di quelli che sarebbero calcolati se si sciogliesse invece in acqua pura e quindi sono maggiori i pesi molecolari che da questi abbassamenti si calcolano.

Queste anomalie nei punti di congelamento sono tanto maggiori quanto maggiore è la concentrazione dell'antipirina presente nella soluzione, indizio che nella soluzione deve esser presente un composto « antipirina + caffeina » e che questo composto si forma in tanta maggiore proporzione, quanto maggiore è la concentrazione dei due componenti.

Serie Resorcina-Caffeina.

Le esperienze furono eseguite come tutte le altre già riferite, preparando prima sei soluzioni acquose di resorcina.

Resorcina $C_6H_6O_2$ — P. M. = 110.

	Resorcina Conc. %	Trovato Abbass.	P. M.
a)	1,75	0,33	98
b)	2,21	0,405	100
c)	2,71	0,495	102
d)	3,32	0,59	104
e)	5,52	0,93	109
f)	9,57	1,43	123

Facendo disciogliere in ciascuna di esse quantità crescenti di caffeina e determinando punti di congelamento delle soluzioni così ottenute.

Determ. I. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *a*) di resorcina all'1,75 % la quale congela a — 0,33°

Conc. % Caffeina	Le soluzioni ottenute congelano a
0,74	— 0,29°
1,44	0,27
2,06	0,25
2.78	0,25
3,30	0,25
4,05	0,25
4.74	0,27
5,48	0,28
6,01	0,29

Determ. II. — Si aggiungo caffeina alla soluzione *b*) di resorcina al 2,21 % la quale congela a — 0,105°.

Conc. % Caffeina	Le soluzioni ottenute congelano a
0,86	— 0,35°
1,75	0,32
2,59	0,31
3,46	0,29
4,34	0,29
5,22	0,30
6,03	0.32
6,87	0,33

Determ. III. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *c*) di resorcina al 2,71 % la quale congela a — 0,495°.

Conc. % Caffeina	Le soluzioni ottenute congelano a
1,12	— 0,43°
2,14	0,39
3,27	0,37
4,35	0,35
5,08	0,33
6,43	0,33
7,54	0,34
8,67	0,35
9,82	0,37
10,95	0,39

Determ. IV. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *d*) di resorcina al 3,32 % la quale congela a — 0,59°.

Conc. % Caffeina	Le soluzioni ottenute congelano a
1,38	— 0.53°
2,69	0,46
4,09	0,43
5,44	0,41
6,76	0,41
8,18	0,41

Determ. V. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *e*) di resorcina al 5,52 % la quale congela a — 0,93°.

Conc. % Caffeina	Le soluzioni ottenute congelano a
1,42	— 0,83°
2,89	0,75
4,23	0,69
5,72	0,63
7,10	0,59
8,56	0,57

Determ. VI. — Si aggiunge caffeina alla soluzione *f*) di resorcina al 9,57 % la quale congela a — 1,43°.

Cone. % Caffeina	Le soluzioni ottenute congelano a
0,48	— 1,39°
0,96	1,32
1,45	1,31
1,78	1,29
2,16	1,27
2,65	1,23

Le esperienze sopra riferite mostrano prima di tutto la grande influenza che la presenza della resorcina esercita sulla solubilità della caffeina: questa, che si scioglie nell'acqua solo nella proporzione dell'1 % circa, in alcune esperienze è arrivata a disciogliersi fino all'11 % circa nelle soluzioni acquose di resorcina: eppure nelle determinazioni che ho eseguite non ho mai raggiunto il limite di solubilità, onde è da ritenersi che si potranno avere soluzioni anche più concentrate in caffeina.

Le esperienze eseguite sciogliendo la caffeina in soluzioni acquose di resorcina danno però risultati differenti da quelli ottenuti in tutte le altre esperienze prima riferite, perchè aggiungendo quantità crescenti di caffeina a soluzioni acquose di resorcina, il punto di congelamento delle soluzioni ottenute non solo non viene ulteriormente abbassato (come avviene p. es. per l'antipirina: caffeina) ma invece viene innalzato fino ad un massimo di temperatura di congelamento e, dopo che questa è rimasta per un poco stazionaria, l'aggiunta di

nuove quantità di caffeina comincia a far abbassare di nuovo il punto di congelamento.

Questo andamento delle temperature di congelamento delle soluzioni che contengono resorcina e caffeina mostra che in queste soluzioni si trova presente un numero di molecole di sostanza disciolta minore di quello che c'era prima quando c'era disciolta soltanto la resorcina, cioè mostra che nella soluzione devono esser presenti molecole di un composto formato per l'unione di più molecole di resorcina con una di caffeina.

Quel massimo della temperatura di congelamento delle soluzioni che si mantiene per diverse soluzioni contenenti differenti quantità di caffeina potrebbe spiegarsi ammettendo che il composto « resorcina+caffeina » che si forma in soluzione sia scisso parzialmente nei suoi componenti: l'aggiunta di caffeina potrebbe far retrocedere la dissociazione di questo composto, ma, entro un certo limite, il numero delle molecole esistenti in soluzione non varierebbe e quindi non varia il punto di congelamento.

Serie Pirocatechina-Caffeina.

Alcune esperienze furono eseguite con la pirocatechina per confrontarle con le esperienze fatte con la resorcina.

Determ. I. — Si aggiunge caffeina ad una soluzione acquosa di pirocatechina al 1,47 %, la quale congela a — 0,33°.

Caffeina Conc. %	Le soluzioni ottenute congelano a
0,95	— 0,31°
1,91	0,33
2,82	0,34
3,84	0,36

Determ. II. — Si aggiunge caffeina ad una soluzione di pirocatechina al 1,86 % la quale congela a — 0,36°.

Caffeina Conc. %	Le soluzioni ottenute congelano a
0,87	— 0,32°
1,80	0,30
2,71	0,30
3,59	0,31
4,52	0,32

Determ. III. — Si aggiunge caffeina ad una soluzione di pirocatechina al 2,28°/₀ la quale congela a — 0,43°.

Caffeina Conc. °/₀	Le soluzioni ottenute congelano a
0,87	— 0,41°
1,75	0,38
2,59	0,38
3,48	0,38
4,45	0,36
5,37	0,35
6,22	0,35

Serie Idrochinone-Caffeina.

Esperienze di confronto furono eseguite ancora con l'idrochinone.

Determ. I. — Si aggiunge caffeina ad una soluzione di idrochinone al 1,53°/₀ la quale congela a — 0,33°.

Caffeina Conc. °/₀	Le soluzioni ottenute congelano a
0,92	— 0,29°
1,76	0,29
2,65	0,29
3,52	0,29
4,37	0,31
5,25	0,32
5,73	0,35

Determ. II. — Si aggiunge caffeina ad una soluzione di idrochinone al 2,22°/₀ la quale congela a — 0,42°.

Caffeina Conc. °/₀	Le soluzioni ottenute congelano a
0,84	— 0,37°
1,73	0,35
2,69	0,33
3,62	0,33
4,52	0,33
5,43	0,33

Da queste esperienze si vede che la caffeina si comporta con l'idrochinone e con la pirocatechina nello stesso modo come con la resorcina.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

Pirrolo e melanuria.

Nota di PIETRO SACCARDI.

Sebbene lo studio delle melanine abbia formato oggetto di un grande numero di ricerche, tuttavia le nostre cognizioni sull'origine e sulla natura di questo gruppo di sostanze, così diffuse negli organismi, sono quanto mai limitate ed incerte.

Solamente in questi ultimi anni si è potuto stabilire con una certa sicurezza che la loro formazione è dovuta a processi di ossidazione, determinati da enzimi, di alcune sostanze a struttura probabilmente ciclica, che a seconda dei vari autori, potrebbero essere la tirosina, la ossitirosina, l'adrenalina, ovvero il triptofano (F. Samuely, O. von Fürth).

Recentemente il prof. Angeli, dopo di aver dimostrato che il pirrolo sottoposto all'azione dei vari ossidanti, fornisce con tutta facilità prodotti neri e bruni che presentano una grande rassomiglianza con le melanine, ha avanzato l'ipotesi che anche la formazione delle melanine naturali sia dovuta al pirrolo [1]. Tale ipotesi troverebbe una conferma anche nel fatto che fra i prodotti di demolizione delle melanine naturali sono stati riscontrati il pirrolo e l'acido succinico.

Era perciò interessante il poter stabilire se anche nei processi di ossidazione che si compiono negli organismi, il pirrolo fosse in grado di fornire tali materie coloranti ed in questa Nota preliminare comunico i risultati delle prime esperienze che ho eseguito dietro invito del prof. Angeli.

Dopo poche ore che in un coniglio del peso medio di due Kg. si sono iniettati ipodermicamente 3 c. c. di sospensione acquosa all'I °/₀ di pirrolo, si vede comparire nelle orine una colorazione verdastra molto simile a quella delle orine che emettono animali avvelenati con fenolo. Lasciando a sè le orine, queste passano al bruno;

[1] Rend. Lincei, vol. XXIV (1915), 2° sem., pag. 3, ibid. vol. XXV (1916), 1° sem., pag. 761; ibid. vol. XXVII (1918), 1° sem., pag. 1.

la colorazione è molto più intensa di quella che assumono le orine di un coniglio testimone, lasciate nelle stesse condizioni.

Aumentando la dose del pirrolo iniettato (sei centigrammi di pirrolo in sospensione acquosa), la colorazione bruna delle orine emesse si mantiene anche per 2-3 giorni.

L'esame accurato delle orine non mostra in esse niente di patologico; non albumina, non glucosio, non urobilina, non pigmenti biliari, non indacano.

La reazione si è sempre mantenuta nettamente alcalina, come è naturalmente nel coniglio. Acidificando le orine con acido acetico o c oridrico diluiti, la colorazione bruna si mantiene.

Eseguendo sopra le orine scure del coniglio le reazioni che vengono descritte come caratteristiche del melanogeno, si ottengono i seguenti risultati:

Con nitroprussiato e potassa, colorazione violetta che con acido acetico passa all'azzurro (Reazione di Thormählen).

Con una traccia di nitrito sodico e leggera acidificazione con acido acetico, si ha colorazione bruno-giallognola.

Per trattamento con acido solforico e bicromato di potassio, si ha forte imbrunimento e successiva precipitazione di una polvere finissima colorata in nero.

L'orina trattata con soluzione di solfato mercurico, previa acidificazione con acido solforico diluito, dà un precipitato giallo bruno, che decomposto con solfuro ammonico fornisce un liquido limpido che all'aria rapidamente annerisce.

Queste reazioni dimostrano che, in seguito alla iniezione di pirrolo, l'organismo animale, oltre ad eliminare pirrolo indecomposto, forma con esso un melanogeno; esse corrispondono perfettamente a quelle avute da H. Eppinger con una orina contenente melanogeno in un ammalato di melanosarcoma [1]. La comparsa del melanogeno è dovuta in questo caso all'abbondante decomposizione delle melanine.

Per quanto l'animale, in seguito alla iniezione di forti dosi di pirrolo (6 centig.) abbia mostrato qualche lieve disturbo del respiro e transitoria inappetenza, tuttavia si può fin da ora affermare che esso ben sopporta dosi piuttosto notevoli di questa sostanza. Consi-

[1] Biochem. Zeit. *28* (1910), 181.

derando che in seguito al metabolismo delle proteine continuamente nell'organismo si formano e circolano piccole quantità di pirrolo ovvero di suoi derivati, è logico dedurre che a questa sostanza l'organismo sia abituato.

Si comprende come siano necessarie ulteriori osservazioni per indagare ove e come il pirrolo si metta in libertà, se e come in tutte le melanine, siano esse normali o patologiche, si possa dimostrare la presenza del nucleo pirrolico, se il nero di pirrolo ottenuto da Angeli in vitro per ossidazione del pirrolo, corrisponda al prodotto che comparisce nelle orine in seguito a normale ossidazione intraorganica.

Intanto però mi sembra di notevole importanza l'aver potuto dimostrare la formazione di un melanogeno in seguito ad iniezione di pirrolo, e mi propongo di continuare questo studio di chimica biologica che, come ho detto in principio, fino ad ora è stato considerato come uno dei problemi di più difficile soluzione.

Ringrazio il mio collega prof. Eduardo Filippi per l'aiuto che mi ha prestato nell'esecuzione delle presenti ricerche; in questa occasione egli ha altresì notato, nel luogo in cui furono praticate le iniezioni, una pigmentazione specialmente localizzata in tutta vicinanza del bulbo pilifero.

Camerino, Laboratorio Chimico dell'Università, aprile 1919.

Sulla legge delle proporzioni multiple.

Nota di E. PUXEDDU.

Una nota di D. Balarew [1] riprodotta integralmente nei Rendiconti della Società Chimica Italiana [2] si preoccupa del modo migliore di enunciare la legge sulle proporzioni multiple. I. Bellucci in un commento [3] alla nota entra nell'ordine di idee del Balarew e sostiene la necessità di una espressione della legge stessa più rispondente ai fatti stabiliti dalle combinazioni chimiche.

(1) Journal für praktische Chemie (1917) v. 95 p. 397.
(2) e (3) Rendiconti Società Chimica Italiana. Serie II voi. VIII, fasc. III, 1917, p. 48.

Dalle considerazioni svolte da questi autori pare che si possa concludere che il valore intrinseco della legge del Dalton rimanga immutato e che la questione della sua validità si risolva favorevolmente con un semplice rimaneggiamento della sua espressione formale.

In realtà se si considera la questione specialmente dal punto di vista didattico essa appare assai grave. Trattandosi di un argomento di importanza fondamentale, che si suole svolgere all'inizio dei corsi di studio, la chiarezza e la precisione di linguaggio non sono mai abbastanza da raccomandare.

Chi ha infatti insegnato ai giovani rendendosi esatto conto della imperfezione della legge, ma sacrificando in omaggio alla tradizione consacrata in tanti trattati autorevolissimi i suoi scrupoli scientifici, ha provato certamente la dolorosa impressione di aver insegnato un principio o non rispondente alla realtà dei fatti o per lo meno formulato in modo tanto difettoso da screditare il significato del principio stesso. Mentre la legge in parola s'intitola dalle proporzioni multiple, nella definizione che comunemente ne davano i trattatisti non compare affatto il carattere di multiplicità: questo però è messo in evidenza dagli esempi che illustrano la legge, esempi che ricorrono invariabilmente e che si riferiscono ai cinque ossidi di azoto, all'acqua comune e all'acqua ossigenata, ai tre idrocarburi, metano, etilene ed acetilene e a qualche altro gruppo di corpi, dove il carattere di multiplicità è ben evidente.

Ora se si ricorre nell'esemplificazione della legge del Dalton ai citati casi s'ingenera di essa una definizione che non è quella consacrata nei trattati ma che dovrebbe esprimersi esattamente nel seguente modo: *quando due elementi si combinano tra di loro formando differenti composti, le quantità in peso di un elemento che si uniscono con una stessa quantità dell'altro sono tutte multiple di uno stesso valore determinabile sperimentalmente.*

Una tale definizione però se spiega bene la legge di combinazione nei casi comunemente adoperati per illustrare la legge del Dalton è insostenibile dal punto di vista della validità generale del principio: basta infatti ricorrere ai gruppi inorganici seguenti:

	$As_2 S_2$
$As_2 O_3$	$As_2 S_3$
$As_2 O_5$	$As_2 S_5$

e a tanti altri per dimostrare che il carattere di multiplicità non risulta nel senso enunciato precedentemente.

Bisogna quindi dire esplicitamente che il carattere di multiplicità riscontrato per i cinque ossidi di azoto e per casi analoghi non solo non è una regola generale ma occorre affatto eccezionalmente.

Ben si comprende quindi come molti trattatisti nel presentare la legge del Dalton pur continuando a chiamarla delle proporzioni multiple evitino nel definirla di far cenno del suo carattere di multiplicità.

L'enunciato più comunemente usato per esprimere la legge è quello che si trova nel trattato di Chimica Inorganica dell'Hollemann: *allorchè due elementi formano tra di loro diversi composti, fra le diverse quantità di uno degli elementi che si combinano con la stessa quantità dell'altro corre un rapporto razionale semplice.* In questa definizione si può osservare che l'attributo di razionale dato al rapporto ponderale è superfluo: infatti questo rimane determinato sperimentalmente mediante pesate e per questa via è impossibile trovare dei rapporti irrazionali.

Inoltre parlare di rapporti semplici tra le diverse quantità di un elemento è servirsi di una espressione indeterminata.

Ora un tal modo di definire la legge presenta evidentemente il duplice svantaggio di non tener conto del carattere di multiplicità e di non conferire al principio enunciato quella determinatezza che sarebbe desiderabile.

Vediamo però se la nuova espressione suggerita dal Balarew e che del resto è stata già adottata in diversi trattati (¹) corregge completamente i difetti contenuti nel modo antico di enunciare la legge in questione.

Secondo la nuova maniera si dovrebbe dire: « le quantità in peso dei diversi elementi trovansi in un composto nel rapporto dei loro pesi di combinazione o nel rapporto di semplici multipli di questi.

In questo modo ricompare il carattere di multiplicità che non doveva trascurarsi nell'enunciare una legge che s'intitola appunto delle proporzioni multiple ma permane pur sempre quell'indeterminatezza a cui si accennava dianzi. E qui si vuole notare che l'esempio degli idrocarburi seguenti:

(¹) Ostwald. Fondamenti di Chimica Inorganica.

Metano	CH_4	p. 1 gr. di H	gr. 3 di C.
Etano	C_2H_6	»	4 »
Propano	C_3H_8	»	$4^1/_2$ »
Esano	C_6H_{14}	»	$5^1/_7$ »
Eicosano	$C_{20}H_{42}$	»	$5^{15}/_{21}$ »
Antracene	$C_{14}H_{10}$	»	$16^4/_5$ »

citato come caso tipico di un gruppo di composti, ai quali male si adatterebbe la legge di Dalton espressa all'antica maniera rientra invece benissimo in questa.

Le diverse quantità di carbonio che si combinano con un grammo di idrogeno non stanno forse tra di loro in rapporti semplici e razionali? Prendendo tre come valore di combinazione del carbonio negli idrocarburi suddetti si arriva al seguente specchietto:

CH_4	Carbonio:	3×1	Idrogeno:	1×1
C_2H_6	»	3×4	»	1×3
C_3H_8	»	3×3	»	1×2
C_6H_{14}	»	3×12	»	1×7
$C_{20}H_{42}$	»	3×40	»	1×18
$C_{14}H_{10}$	»	3×28	»	1×5

dove si vede certamente che le diverse quantità degli elementi combinati sono tutti multipli di una stessa quantità ma dove la semplicità dei rapporti non risulta affatto meglio espressa in confronto dello specchietto precedente. La conseguenza immediata di quanto ho esposto è che la legge fondamentale quantitativa della Chimica in qualunque modo venga enunciata non potrà mai altro esprimere che questo: *le combinazioni chimiche sono determinate dall'unione dei pesi di combinazione delle sostanze elementari.*

Alla generalizzazione suddetta si perviene per diverse vie. In un articolo dell'Enciclopedia del Guareschi (1) sulla legge delle combinazioni chimiche si deduce dal principio dell'equivalenza del Richter una conseguenza che viene espressa nei precisi termini in cui si presenta il così detto nuovo modo di enunciare la legge di Dalton. L'Ostwald (2) partendo dalla legge del Gay-Lussac e dell'Humboldt

(1) Guareschi. Nuova Enciclopedia di Chimica, Voi. I.

(2) Vedi la tabella dei pesi di combinazione degli elementi, a pag. 155 del Trattato già citato di questo autore.

sulle combinazioni gassose arriva alla stessa conclusione mediante il seguente ragionamento: « Tutte le sostanze in condizioni convenienti di pressione e di temperatura possono esistere allo stato di gas, quindi le leggi dei gas si applicano e tutte le sostanze. I volumi dei gas hanno dei pesi proporzionali alle densità gassose delle sostanze da cui provvengono e siccome essi si combinano secondo rapporti rappresentabili con numeri interi anche i rapporti ponderali delle sostanze reagenti saranno di tale natura ».

Si noti che l'Ostwald nello stabilire nel modo detto la legge dei pesi di combinazione non fa il nome del Dalton ed attribuisce al Berzelius il merito principale in quest'ordine di ricerche.

È da osservare ancora che i pesi di combinazione che vengono chiamati vere unità della matematica chimica non sono altro secondo Ostwald che i pesi atomici [1]. Ora non si comprende come potendo dare delle leggi delle combinazioni chimiche una spiegazione semplicissima e chiarissima ricorrendo alla concezione atomica della materia si continui ancora a ricorrere a rappresentazioni imperfette e quel che è peggio si facciano sforzi per rimettere in valore dei principi che hanno perduto nel progresso della Scienza la loro importanza.

Non si diminuisce certo l'opera veramente colossale del Berzelius intesa a stabilire i rapporti ponderali delle combinazioni chimiche, se oggi si propone per le leggi che reggono questi rapporti una interprètazione più vasta in base alla teoria atomica.

In verità in tutti i trattati quando si fa cenno della teoria atomica si prospetta la grande semplicità che con essa si raggiunge per la rappresentazione delle leggi di combinazione ma non s'insiste mai abbastanza nel rilevare tutto il vantaggio che con essa si consegue specialmente dal punto di vista didattico.

Anche coloro che come Ostwald non sono troppo teneri nella teoria meccanica atomistica non possono non riconoscere che essa ancora domina indisturbata quasi tutte le speculazioni scientifiche nel campo della chimica: è quindi naturale che noi l'adoperiamo per spiegarci i fatti fondamentali di questa scienza.

In base alla teoria atomica prendendo per unità indivisibili gli atomi che sono tutti uguali per una stessa sostanza elementare la

(1) L. c.

legge quantitativa dei corpi appare subito chiara. Sono infatti gli atomi delle diverse sostanze semplici che entrano col loro peso determinato e costante nelle combinazioni chimiche e poichè l'atomo è indivisibile sempre i rapporti ponderali degli elementi sono multipli di uno stesso valore, che è il peso atomico.

La multiplicità di tali rapporti significa semplicemente che le *combinazioni chimiche avvengono tra un numero variabile di atomi elementari,* espressione questa che equivale alla tanto discussa legge del Dalton.

Qualcuno forse potrebbe obbiettare che una relazione di tal genere non meriti il nome di legge: simile questione trascende però il modesto compito assegnato alla presente nota.

Le considerazioni esposte non hanno certo la pretesa di dir cose nuove; al contrario esse vogliono essere un richiamo alla più semplice interpretazione delle leggi di combinazione in base alla vecchia ma pur sempre valida concezione atomica.

Le conclusioni che se ne possono trarre si riassumono nel modo seguente:

I. La legge delle proporzioni multiple illustrata costantemente con l'esempio dei cinque ossidi di azoto e di pochi altri gruppi inorganici ed organici ha un significato intrinseco diverso da quello che comunemente gli si attribuisce e non si verifica che raramente.

II. Il nuovo modo di enunciare la legge delle proporzioni multiple è una conseguenza necessaria di vari principi della Chimica Generale, ma non corrisponde esattamente allo spirito dell'antico enunciato.

III. Partendo dalla teoria atomica si raggiunge la maggior semplicità ed efficacia nella definizione della legge fondamentale della Chimica: l'indeterminatezza della legge risiede non in una imperfezione di forma ma nella natura stessa del principio che essa esprime.

IV. Il risultato ultimo della teoria atomica è consacrato nella legge degli atomi del Cannizzaro, ed è veramente ingiusto che in molti trattati di chimica, non si faccia esplicita menzione della riforma Cannizzariana, così limpidamente espressa e che conduce alla via più sicura per la determinazione del peso atomico.

Cagliari. — Istituto di Chimica Generale. Maggio 1919

Influenza dei fluoruri sul dosaggio ossidimetrico dell'acido nitroso.

Nota di I. BELLUCCI.

Per ricerche che sto effettuando sull'azione dell'acido fluoridrico sovra alcuni nitriti metallici complessi (1) mi sono trovato nella circostanza di compiere dei dosaggi di piccole quantità di acido nitroso in presenza di un eccesso di acido fluoridrico, esistenti entrambi nel materiale in esame allo stato di sali alcalini.

Sono perciò ricorso al metodo Lunge, descritto in ogni trattato di analitica, consistente nell'ossidare, in ambiente acido per acido solforico, l'acido nitroso a mezzo di una soluzione titolata di permanganato, metodo che, opportunamente eseguito, permette di dosare esattamente anche piccole quantità di detto acido. Nel compiere a tale scopo delle prove in bianco mi sono però accorto che il dosaggio ossidimetrico in questione è disturbato in maniera rilevante dalla presenza di notevoli quantità di fluoruri alcalini, nel senso che, in questo caso l'acido nitroso consuma molto più permanganato di quello che richiederebbe da solo, conducendo cosi a risultati superiori ai calcolati.

In considerazione della grande importanza ed estensione che ha il dosaggio dell'acido nitroso ho creduto opportuno, aprendo una piccola parentesi nell'indirizzo su ricordato delle mie ricerche, di soffermarmi a delucidare questa strana anomalia compiendo in proposito alcune indagini sperimentali di cui riferisco i risultati nella Nota presente.

Conviene subito tenere presente che nella letteratura analitica è già noto un caso ossidimetrico in cui l'azione del permanganato viene per l'appunto disturbata nel suo comune e consueto andamento dalla presenza dell'acido fluoridrico. Esso si riferisce al dosaggio del

(1) Rendic. Soc. Chimica Ital. 1913, p. 340.

manganese-manganoso mediante il permanganato, secondo il metodo Volhard, dosaggio che normalmente si svolge secondo l'equazione:

$$\text{(I)} \qquad 2\,MnO_4' + 3\,Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + 4\,H^{\cdot}$$

Orbene, come hanno rilevato Müller e Koppe [1], questo dosaggio, se si svolge in presenza di fluoruri, si compie invece quasi totalmente secondo l'altra equazione:

$$\text{(II)} \qquad 2\,MnO_4' + 8\,Mn^{\cdot\cdot} + 7\,H_2O = 5\,Mn_2O_3 + 14\,H^{\cdot}$$

Vale a dire mentre nel primo caso (assenza di fluoruri) il permanganato cede ossigeno secondo lo schema:

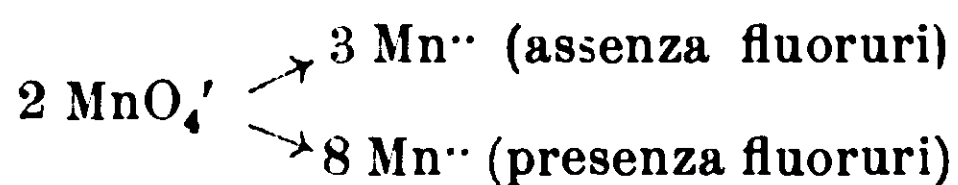
$$Mn_2O_7 \rightarrow 2\,MnO_2 + 3\,O$$

nel secondo caso (presenza di fluoruri) lo cede secondo l'altro schema:

$$Mn_2O_7 \rightarrow Mn_2O_3 + 4\,O\,.$$

Il permanganato di fronte al sale manganoso viene cioè ad esplicare un minore potere ossidante in assenza di acido fluoridrico di quello che in presenza, discendendo dalla sua forma eptavalente nel primo caso a quella tetravalente (MnO_2), nel secondo caso a quella trivalente (Mn_2O_3).

Volendo precisare ciò quantitativamente vedesi dalle equazioni I e II sù riportate come le quantità di manganese bivalente che risultano ossidate dalla stessa quantità di permanganato, sieno:

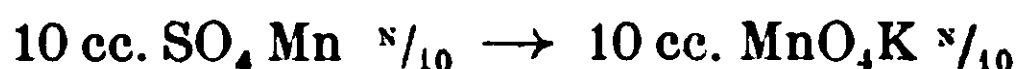
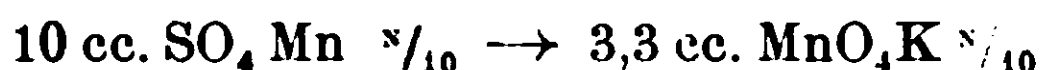
$$2\,MnO_4' \begin{cases} \nearrow 3\,Mn^{\cdot\cdot} \text{ (assenza fluoruri)} \\ \searrow 8\,Mn^{\cdot\cdot} \text{ (presenza fluoruri)} \end{cases}$$

cioè il permanganato in assenza di fluoruri ossida soltanto i $^3/_8$ della quantità di manganese bivalente che ossida invece in presenza di fluoruri, ovvero, in altre parole, per ossidare la stessa quantità di manganese bivalente occorrono, in presenza di fluoruri, i $^3/_8$ della quantità di permanganato che è invece necessaria nell'assenza di fluoruri.

[1] Zeitschr. f. anorgan. *68*, 160 (1910).

Müller e Koppe (loc. cit.) hanno difatti compiuto delle determinazioni ossidimetriche secondo Volhard, con l'impiego di soluzioni $N/_{10}$ di solfato manganoso e di permanganato, ottenendo i seguenti risultati:
in assenza di acido fluoridrico:

$$10 \text{ cc. } SO_4Mn \ {}^N/_{10} \longrightarrow 10 \text{ cc. } MnO_4K \ {}^N/_{10}$$

in presenza di acido fluoridrico:

$$10 \text{ cc. } SO_4Mn \ {}^N/_{10} \longrightarrow 3{,}3 \text{ cc. } MnO_4K \ {}^N/_{10}$$

ossia le quantità di permanganato impiegate nei due casi per ossidare la stessa quantità di manganese bivalente stanno nel rapporto 10: 3, 3, vicine cioè al rapporto teorico sopra indicato 10: 3,75 (ossia $^3/_8$).

Per delucidare ancor meglio questa anomalia e confermare i risultati analitici ora riferiti, Müller e Koppe hanno fatto poi agire all'ordinaria temperatura, e però in presenza di pochissima acqua, il permanganato potassico col solfato manganoso, (nelle proporzioni in peso quali si deducono dalla reazione II), in presenza di acido fluoridrico e fluoruro potassico. Agitando hanno in tal modo ottenuto la subitanea precipitazione del fluosale rosso $MnFl_3$, $2FlK$, H_2O, derivato dal manganese trivalente, con rendimento tale da far ritenere questo metodo la migliore prepazione di così bel composto, caratteristico della serie trivalente del manganese. Rimaneva in tal modo assodato che è proprio la tendenza a stabilizzarsi in questo fluosale insolubile e complesso che nel dosaggio Volhard spinge il manganese, in presenza di fluoro-ioni, a convergere nella forma trivalente. Naturalmente nelle condizioni in cui si svolge la titolazione Volhard non può prendere origine allo stato solido il detto fluosale, molto facilmente idrolizzabile, ma è così marcata la tendenza che per la formazione di esso esplicano i fluoro-ioni di fronte al manganese, che la forma trivalente di quest'ultimo si manifesta e permane egualmente.

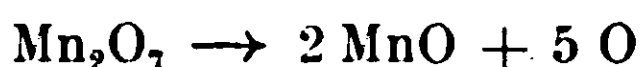
Ritornando alla titolazione dell'acido nitroso, potevasi a buon diritto supporre che avvenisse per essa in presenza di fluoruri qualche fenomeno analogo a quello sù dettagliatamente ricordato, dato

che le condizioni del dosaggio ossidimetrico sono in entrambi i casi le stesse, con la sola differenza che l'acido nitroso tiene il posto del manganese bivalente.

Il dosaggio dell'acido nitroso col permanganato si svolge normalmente secondo l'equazione:

$$2\,MnO_4' + 5\,NO_2' + 6\,H^{\cdot} = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,NO_3' + 3\,H_2O$$

vale a dire con il passaggio:

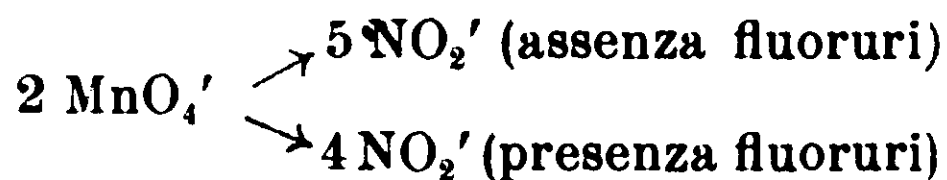
$$Mn_2O_7 \longrightarrow 2\,MnO + 5\,O$$

Ammettendo che anche nel caso dell'acido nitroso vi fosse in presenza di fluoruri la fermata al manganese trivalente, il dosaggio avrebbe dovuto svolgersi secondo l'equazione:

$$2\,MnO_4' + 4\,NO_2' + 8\,H^{\cdot} = 2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,NO_3' + 4\,H_2O$$

vale a dire con il passaggio:

$$Mn_2O_7 \longrightarrow Mn_2O_3 + 4\,O\,.$$

Il potere ossidante del permanganato verso l'acido nitroso resterebbe perciò, nell'un caso e nell'altro, così riassunto:

$$2\,MnO_4' \begin{cases} \nearrow 5\,NO_2' \text{ (assenza fluoruri)} \\ \searrow 4\,NO_2' \text{ (presenza fluoruri)} \end{cases}$$

donde si deduce che il permanganato in presenza di fluoruri dovrebbe ossidare soltanto i $^4/_5$ della quantità di acido nitroso che effettivamente ossida in assenza di fluoruri.

Per accertare sperimentalmente la realtà o meno di questa supposizione ho compiuto una serie di titolazioni impiegando soluzioni $^N/_{10}$ di nitrito e permanganato potassico, osservando le precise condizioni consigliate dal Lunge e riportate nei trattati. — 20 cc. di soluzione $^N/_{10}$ di permanganato, acididificati con 5 cc. di ac. solforico (1 : 10), venivano diluiti con 300 cc. di acqua, ed addizionati per ogni saggio di quantità progressivamente crescenti di fluoruro potassico [1]. Su tali so-

[1] Il fluoruro potassico adoperato era di provenienza della casa Kahlbaum. 10 gr. di esso, sciolti in 300 cc. di acqua ed acidificati con ac. solforico, consumavano cc. 0,15 di MnO_4K $^N/_{10}$.

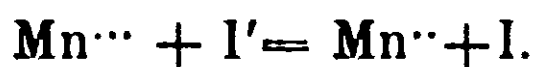
luzioni, mantenute alla temper. di 40°, veniva fatta gocciolare la soluzione $^N/_{10}$ di nitrito potassico, fino a decolorazione, con la precipua cura di eseguire molto lentamente e con costante agitazione l'ultima parte della titolazione.

Trascrivo i risultati che ho ottenuto:

N.ro	cc. MnO_4K $^N/_{10}$	Gr. FlK	cc. NO_2K $^N/_{10}$
1	20	—	20
2	20	0 5	19,85
3	20	1	19,8
4	20	2	17,8
5	20	4	16,1
6	20	6	15.8
7	20	10	15,9

Come vedesi, in accordo con la supposizione fatta, in presenza di un forte eccesso di fluoruro alcalino (titolazioni 5, 6, 7) il permanganato ossida effettivamente soltanto i $^4/_5$ (cc. 16 in luogo di cc. 20) della quantità di acido nitroso che ossida invece in assenza di fluoruri. (titolaz. 1.).

Del resto una conferma molto convincente dei risultati analitici ora riportati ho potuto averla effettuando dei saggi iodometrici nei liquidi delle titolazioni 5, 6, 7. Se è vero che il manganese si é in essi arrestato alla forma trivalente, i detti liquidi, appena compiuta la titolazione col permanganato, per aggiunta di uno ioduro, dovevano liberare iodio, in quantità tale da corrispondere al processo:

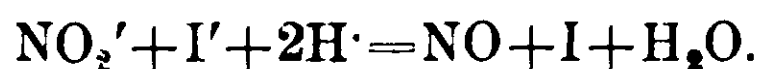
$$Mn^{\cdots} + I' = Mn^{\cdot\cdot} + I.$$

Difatti, mentre il liquido N.ro 1, del saggio in bianco, non ha liberato che tracce insignificanti di iodio, i liquidi delle titolazioni 5, 6, 7 hanno invece messo in libertà quantità ben dosabili di iodio e tali che hanno rispettivamente consumato:

	$Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$
N.ro 5	cc. 3,9
» 6	» 4
» 7	» 3,9

ossia, in completa corrispondenza con la previsione, hanno consumato i 4 cc. di $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$ che controbilanciano i 4 cc. di MnO_4K $^N/_{10}$ adoperati in meno nei relativi dosaggi ossidimetrici a causa della presenza del fluoruro.

Quest'ultimo risultato conduceva pertanto a considerare se fosse possibile con l'aiuto della iodometria di riportare senz'altro la titolazione ossidimetrica dell'acido nitroso, in presenza di un eccesso di fluoruro, al regime normale, eliminando cioè la fermata al manganese trivalente.

È ben noto come la determinazione volumetrica dell'acido nitroso possa svolgersi oltre che nel campo dell'ossidimetria, anche in quello della iodometria. in base all'equazione:

$$NO_2'+I'+2H^{\cdot}=NO+I+H_2O.$$

Questa bella reazione (che L. Winkler [1] giustamente consiglia per preparare NO puro) è stata difatti presa di mira, agli effetti del dosaggio dell'anione NO_2', sia misurando il gas NO che in essa si svolge (Meisenheimer e Heim) [2], sia titolando con tiosolfato lo iodio che in essa si libera (Raschig) [3]. Tale determinazione iodometrica dell'acido nitroso, che và naturalmente eseguita in rigoroso ambiente di anidride carbonica, presenta però diversi inconvenienti che non è qui il caso di ricordare ma che cortamente non la fanno preferire a quella ossidimetrica. Come ha consigliato lo stesso Raschig (loc. cit.)si può invece e molto felicemente abbinare la titolazione ossidimetrica con quella iodometrica, facendo cioè agire sull'acido nitroso, in ambiente acido per acido solforico, un eccesso di permanganato titolato, aggiungendo quindi, dopo un paio di minuti, uno ioduro alcalino e titolando col tiosolfato lo iodio liberato dal permanganato eccedente.

Applicando tale metodo al dosaggio dell'acido nitroso doveva giungersi a risultati normali anche in presenza di forti quantità di fluoruri, dappoichè lo ioduro alcalino, aggiunto da ultimo, insieme all'eccesso del permanganato avrebbe ridotto pure il composto del manganese trivalente.

(1) Berichte *34*, 1412, (1901); Moser, Zeit. analyt. *50*, 406 (1911).
(2) Id. *38*, 3834 (1905).
(3) Id. *38*, 3911 (1905).

Per compiere la determinazione ossi-iodometrica dell'acido nitroso basta conoscere soltanto il titolo della soluzione di tiosolfato, con la sola avvertenza di eseguire prima un saggio iodometrico in bianco con lo stesso volume di soluzione di permanganato adoperato poi per ossidare l'acido nitroso [1].

Le seguenti titolazioni furono da me eseguite adoperando la stessa soluzione $^N/_{10}$ di nitrito potassico delle precedenti determinazioni e seguendo accuratamente le indicazioni dettate da Raschig.

cc. NO_2K $^N/_{10}$	gr. FlK	cc. $Na_2S_2O_3$ $^N/_{10}$
20	—	20
20	6	19,85
20	10	19,8

Come vedesi si riesce in tal modo a ricondurre a risultati normali la titolazione dell'acido nitroso anche in presenza di quantità rilevanti di fluoruro.

Evidentemente questa correzione iodometrica non è possibile nel caso studiato da Müller e Koppe (loc. cit.), riferentisi al dosaggio Volhard del manganese bivalente, giacchè (vedasi sopra equaz. II) per aggiunta dello ioduro alcalino, dopo la reazione ossidimetrica, si libererebbe la stessa quantità di iodio spostata dal permanganato inizialmente adoperato:

$$Mn_2O_7 = 2MnO + 5O \qquad 5Mn_2O_3 = 10MnO + 5O.$$

Concludendo:

1: la determinazione dell'acido nitroso col permanganato, secondo Lunge, porta a risultati fallaci se nella soluzione in esame trovansi presenti fluoro-ioni in forte concentrazione;

2: l'anomalia che si verifica in tale caso trova la stessa causa di quella riscontrata da Müller e Koppe, in presenza parimenti di fluoruri, per il dosaggio ossidimetrico del manganese-manganoso secondo Volhard. È cioè dovuta alla influenza dei fluoro-ioni che portano alla formazione di derivati dal manganese trivalente, provo-

[1] Chilesotti — Rendic. Accad. Lincei *17*, 1, 826 (1908).

cando così uno spostamento nel potere ossidante normalmente estrinsecato dal permanganato in assenza di fluoruri;

3: nel caso dell'acido nitroso possono evitarsi questi risultati anormali compiendo il dosaggio non per via puramente ossidimetrica. ma per via ossi-iodometrica.

In una prossima nota, insieme ad altri argomenti affini che porterebbero qui ad una divagazione eccessiva, mi riserbo di occuparmi della preparazione del fluosale $MnFl_3, 2FlK, H_2O$ che, in stretta relazione ed a conferma di quanto sopra è esposto, sono riuscito ad ottenere facilmente allo stato solido, sia riducendo il permanganato potassico in soluzione fluoridrica, sia ossidando il fluoruro manganoso in soluzione fluoridrica, in entrambi i casi per l'azione veramente singolare dell'acido nitroso.

Ringrazio il laureando Sig. E. Guardigli della volonterosa collaborazione prestatami nelle ricerche su riferite.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

Determinazioni acidimetriche nei liquidi di fabbrica del solfato di alluminio.

Nota di I. BELLUCCI e F. LUCCHESI.

Nella preparazione industriale del solfato di alluminio e del comune allume potassico, prodotti che hanno così rilevante impiego specialmente nell'industria della carta ed in quella tintoria, occorre di continuo verificare le quantità di acido solforico e di allumina esistenti sia nelle grandi masse liquide (contenute nei recipienti di attacco, nelle vasche di evaporazione, di deposito. ecc.), sia negli eventuali residui di scarto.

È necessario nel maggior numero dei casi che tale verifica venga compiuta con notevole rapidità, specialmente quando si sta procedendo con acido solforico all'attacco del materiale alluminico, onde

seguire l'andamento dell'attacco stesso e poterlo eventualmente regolare.

È noto difatti come a variare tale andamento concorrano diversi fattori, così ad esempio: lo stato fisico non sempre opportuno dell'idrato di alluminio artificiale; la composizione non sempre costante del materiale alluminico naturale, specialmente se questo ha subito una preventiva calcinazione, per cui un eccesso o difetto di calore può avere reso o fatto permanere insolubile parte dell'allumina [1]; così l'impiego per l'attacco stesso di una soluzione di solo acido solforico ovvero di liquidi solforici in circolo di lavorazione e già contenenti disciolto del solfato di alluminio.

Dal lato analitico trattasi fondamentalmente di determinare il rapporto $Al_2O_3 : SO_3$, il che non implica difficoltà qualora si segua la via ponderale, la quale però per il tempo che richiede, non si presta certamente alle circostanze menzionate. È giocoforza pertanto, nel caso in questione, di ricorrere ai metodi volumetrici, tra i quali dobbiamo però distinguere subito una branca che ne comprende alcuni di laboriosa e lunga esecuzione (filtrazioni, evaporazioni su bagno maria, etc.) e perciò egualmente non confacenti allo scopo desiderato ed un'altra che abbraccia invece quelli di pura natura alcali-acidimetrica. È a quest'ultimi che conviene attenersi, conciliandosi solo con essi, come vedremo, la massima rapidità di esecuzione con un grado di esattezza più che sufficente per scopi tecnici.

Nella letteratura, dal 1860 ad oggi, in riguardo a tali metodi acidimetrici, applicati al caso del solfato di alluminio, trovasi, anche da parte di autori di grande notorietà, una serie numerosa di lavori, dei quali riportiamo un elenco cronologico qui in nota [2]. È avve-

(1) Schwarz, Ber. *17*, 2887 (1884).
Guyot, C. r. *95*, 1001.

(2) F. Mohr, Traité d'analyse chimique a l'aide de liqueurs titrées — pag. 146, (1875).
Erlenmeyer e Löwinstein, Iahresberichte d. Chem., *1860*, 638.
W. V. Miller, Berichte, *11*, 461, (1878).
G. Lunge, Berichte, *11*, 1944, (1878).
O. Miller, Berichte, *16*, 1991. (1883).
R. T. Thomson, Chemic. News, *47*, 135, 185 (1883); *52*, 20 (1885).
K. I. Bayer, Zeit. f. analyt. Chem., *24*, 542, (1885); *25*, 180, (1886); Chemik. Zeit., *2*, 53, (1887).

nuto che parecchi autori abbiano sperimentato senza tenere conto alcuno dei risultati da altri precedentemente raggiunti onde ne è derivato un complesso di dati talora ripetuti e slegati, talora contradittori ed in linea generale una notevole confusione su tutto il problema analitico considerato. In connessione con ciò mancano anche nei principali trattati di analitica che si occupano dell'argomento, le indicazioni necessarie per compiere, con sicurezza di risultati, la suddetta via acidimetrica [1].

Noi abbiamo avuto occasione pratica di occuparci di tale argomento analitico e ci siamo perciò dovuti porre in condizioni da acquistare, attraverso la relativa e copiosa letteratura, una conoscenza il più possibilmente completa di esso. Tra le diverse vie indicate dai singoli AA. e le modalità disparate di esecuzione, da noi provate sperimentalmente, abbiamo concretato nei particolari quella che a noi sembra concilii, con una sufficiente esattezza, la maggiore semplicità e rapidità di esecuzione.

E. B., Zeit. f. analyt. Chem., *25*, 183, 186 (1886).
R. W. Atkinson, Chemic. News, *52*, 311, (1886).
R. Gatemby, Chemic. News, *55*, 289 (1887).
Cross e Bevan, Zeit. f. angew. Chem., *1889*, 347, Ref.; Monit. Scient., *5*. 1192, (1891), Ref.
G. Lunge, Zeit. f. angew. Chem., *1890*, 227, 293; *1891*, 405, 432.
M Kretzschmar, Chemik. Zeit., *14*, 1221, (1890).
Beilstein e Grosset, Zeit. f. analyt. Chem., *29*, 73, (1890).
Kéler e Lungo, Zeit. f. angew. Chem., 1894, 669.
Ruoss, Zeit. f. analyt. Chem., *35*, 150, (1896).
B. Vitali, Bollet. chim. farm., *1896*, 385.
H. Lescoeur, Bull. Soc. chim. do Paris [III], *17*, 119, (1897)
C. R. Gyzander, Chemic. News. *84*, 296, 306, (1901).
O. Schmatolla, Berichte, *38*, 985, (1905).
W. N. Ivanow, Chemik. Zeit. *37*, 805, 814 (1913).

[1] Mohr, Traité d'analyse chimique, III ediz. francese 157 (1888).
Koninck-Meineke, Handb. der Mineralanalyse I. 433 (1899).
Classen, Ausgewählte Methoden I. 571 (1901).
Carnot, Traité d'analyse des subst. minerales. III.
Lunge, Analyse chimique industrielle. Trad. francese, Voi. I. pag. 40 e seg. (1906).
Post e Neumann, Traité d'analyse chimique I. 4. 1266 (1911).
Treadwell, Trattato di chimica analitica II. 485 (1914).
Heermann-Panizzon, Prodotti chimici per tintoria p. 240 (1913).
Geschwind, Industries des sulfate d'aluminium, des aluns, etc. p. 337 e seg. (1899).

Compilando la presente Nota non ci è sembrato pertanto inopportuno di procedere, anche da un punto di vista generale, ad un esame dettagliato del caso analitico suddetto, in considerazione del fatto che questo, all'infuori dell'alluminio, può avere molti riflessi in altre analoghe determinazioni acidimetriche. Nell'ultima parte della Nota e quale derivazione delle precedenti osservazioni riassumiamo succintamente come debbano a parer nostro compiersi le relative titolazioni, ad illustrare le quali riportiamo infine alcuni esempi pratici.

Non abbiamo con ciò la pretesa di avere compiuto alcunchè di originale; riferendo i nostri risultati crediamo solo di fare opera non del tutto inutile per i tecnici che trovansi nell'industria preposti alla fabbricazione del solfato di alluminio e del comune allume potassico.

In riguardo al rapporto $Al_2O_3 : SO_3$, che interessa, come si è detto, di determinare acidimetricamente, possono nel ricordato materiale in esame verificarsi i seguenti tre casi (facendo naturalmente astrazione dalla presenza del solfato potassico, se trattasi del comune allume):

1. $Al_2O_3 : 3SO_3$, cioè l'esatto rapporto stechiometrico del solfato normale di alluminio, donde la comune espressione « solfato di alluminio neutro », per il quale si parla unicamente di « acido solforico combinato ».

2. $Al_2O_3 : 3SO_3 + x\,SO_3$, cioè un eccesso di acido solforico al disopra del precedente rapporto, da cui l'espressione « acido solforico libero » od « acidità libera ».

3. $Al_2O_3 : 3SO_3 + x\,Al_2O_3$, cioè un eccesso di allumina, data la possibile formazione di solfati basici di alluminio, donde l'espressione « allumina libera ».

In riguardo alla risoluzione acidimetrica di questi tre singoli casi, trovansi nella letteratura indicate due vie, che chiameremo l'una *titolazione diretta,* l'altra *titolazione di ritorno,* vie che prenderemo qui sotto distintamente in esame, onde poter concludere quale delle due meglio convenga per lo scopo prefissoci.

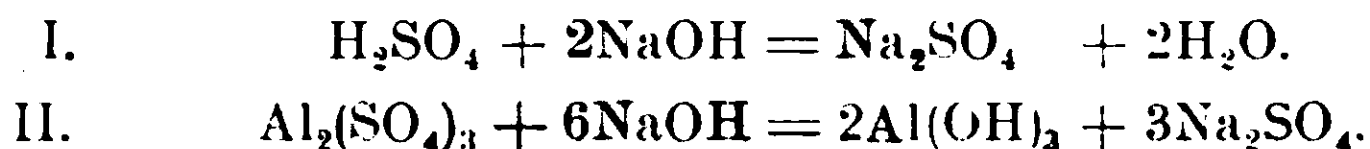
Titolazione diretta.

Dei tre possibili rapporti $Al_2O_3 : SO_3$, ora ricordati, basta nella titolazione diretta prendere in considerazione soltanto il secondo e cioè $Al_2O_3 : 3SO_3 + x\,SO_3$ (ossia $Al_2(SO_4)_3 + x\,H_2SO_4$), giacchè, come meglio preciseremo più oltre, mercè aggiunta di acido solforico, è ad esso conveniente riportare gli altri due casi (solfato neutro, solfato basico) tutte le volte che questi ricorrano.

Prendiamo quindi senz'altro in esame il secondo caso nel quale devesi titolare acidimetricamente l'acido solforico libero e l'acido solforico combinato con l'allumina, l'uno in presenza dell'altro.

Supponendo l'uso della soda caustica, questa titolazione si svolge successivamente in base alle seguenti due equazioni, riguardanti l'acido solforico libero (I) e quello combinato (II):

$$\text{I.} \qquad H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

$$\text{II.} \qquad Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4.$$

I. *Acido solforico libero.* — Trattasi della titolazione di un acido forte libero (H_2SO_4) in presenza di un sale metallico idrolizzato dello stesso acido ($Al_2(SO_4)_3$).

Una simile titolazione potrà compiersi con risultati sufficientemente esatti, soltanto se si avrà a disposizione un indicatore che, per il viraggio in ambiente acido, richieda una concentrazione di ioni idrogeno superiore a quella che può inizialmente essere messa in gioco, per solo suo conto, dal sale idrolizzato [1].

Nel nostro caso speciale l'indicatore prescelto deve richiedere per il suo viraggio in ambiente acido una concentrazione di ioni idrogeno tale da sorpassare quella, che, per il fenomeno dell'idrolisi, è presente in una soluzione anche diluita di solfato di alluminio.

[1] Poichè al contrario, se la concentrazione di ioni idrogeno derivanti dal sale idrolizzato fa già virare di per sè sola l'indicatore, avviene che nella titolazione con soda, oltre l'acidità libera, si abbracci anche l'acidità combinata, parzialmente o totalmente, a seconda del grado di idrolisi del sale in esame. Naturalmente in tali casi la determinazione dell'acidità libera porta sempre a risultati fallaci.

E' ben noto come tra gli indicatori più comunemente usati che possano rispondere a tali esigenze trovasi il metilarancio, il cui impiego, in questo caso speciale, a cominciare da O. Miller, è stato difatti consigliato dalla generalità degli AA. che si sono nel passato occupati della speciale titolazione da noi presa in esame.

Il metilarancio per virare nei suoi tre diversi stadi di colore, richiede le seguenti rispettive concentrazioni di ioni idrogeno [1]:

colore	giallo	$10^{-5,2}$
»	arancio	$10^{-4,1}$
»	rosso	$10^{-3,3}$

Fortunatamente il grado di idrolisi del solfato di alluminio non è a temperatura ordinaria eccessivamente marcato [2]. La soluzione di solfato di alluminio non lascia peraltro del tutto inalterato il metilarancio, ma all'ordinaria temperatura da giallo lo fa virare all'arancio. il che prova che la concentrazione degli ioni idrogeno, derivante dall'idrolisi di tale solfato, raggiunge quella caratteristica del colore arancio ($10^{-4,1}$) senza spingersi a quella più elevata del colore rosso ($10^{-3,3}$) [3].

Se però la soluzione di solfato di alluminio, addizionata di metilarancio, si riscalda fin verso l'ebollizione, il colore arancio volge nettamente al rosso, per l'aumentato grado di idrolisi in funzione della temperatura.

Ci troviamo quindi nel caso speciale, molto vicini alla concentrazione massima di ioni idrogeno che può sopportare il metilarancio, prima di assumere il colore rosso, donde la necessità di compiere la

(1) Weinland, Massanalyse, Tübingen, 1911, pag. 17-18.
Fels, Zeit. f. Elektroch. *10*, 204-208 (1904).

(2) A 25° una soluzione $^{N}/_{10}$ di solfato di alluminio, quindi già notevolmente diluita, contiene l'1,3 % di sale idrolizzato.
(Weinland, Gewichtsanalyse, Tübingen, 1913, pag. 20. — Abegg, Handbuch, III, 1, 86).

(3) In accordo con ciò la soluzione di solfato di alluminio arrossa invece nettamente il tornasole, che per virare al rosso esige una concentrazione di ioni idrogeno ($10^{-6,97}$) inferiore a quella sopra indicata per il metilarancio.

titolazione con tale indicatore all'ordinaria temperatura e possibilmente in soluzione non troppo diluita [1].

Nella titolazione in questione la generalità degli AA. consiglia appunto di utilizzare il metilarancio nel suo viraggio dal rosso all'arancione ed in realtà tale passaggio di colore, come abbiamo ripetutamente sperimentato anche noi e come meglio preciseremo più oltre, si coglie nettamente se si ha l'avvertenza di mantenere a lato del liquido da titolare con alcali, un analogo campione di liquido originale, colorato in rosso dallo stesso metilarancio. Il viraggio all'arancione si afferra appena scompare la tonalità rossa [2].

(1) Se invece di solfato di alluminio, si trattasse di cloruro di alluminio, il metilarancio corrisponderebbe meno bene allo scopo. Il cloruro di alluminio è più idrolizzato del solfato; a 25° le soluzioni $^{N}/_{10}$ di questi due sali sono idrolizzate secondo le seguenti percentuali (Weinland, Abegg. loc. cit.):

$$Al_2(SO_4)_3 \ 1,3\,\% \qquad AlCl_3 \ 2,9\,\%$$

e difatti la soluzione di cloruro di alluminio, a differenza di quella del solfato, sorpassaudo con la sua idrolisi la concentrazione ($10^{-3,3}$) ioni idrogeno, fa virare al rosso il metilarancio.

Questo diverso grado di idrolisi del cloruro e del solfato di alluminio, può mettersi in rilievo molto semplicemente per via qualitativa e quantitativa. Per via qualitativa: se si aggiunge cloruro di bario ad una soluzione di solfato di alluminio, addizionata di metilarancio, il colore di questo indicatore volge nettamente dall'arancio al rosso, per l'avvenuta trasformazione del solfato di alluminio in cloruro.

Per via quantitativa: compiendo a tempor. ordinaria col metilarancio (viraggio dal rosso all'arancio), delle titolazioni di acido solforico libero, in presenza prima di solfato, poi di cloruro di alluminio.

In due prove così eseguite noi abbiamo ottenuto i seguenti risultati, impiegando soluzioni $^{N}/_{5}$ di H_2SO_4 e di NaOH, tali che si corrispondevano volume a volume col metilarancio.

In presenza di solfato di alluminio (cc. 10 soluzione $^{N}/_{5}$):

$$\text{cc. } 10\ H_2SO_4\ ^{N}/_{5} \longrightarrow 10{,}05\ NaOH\ ^{N}/_{5}.$$

In presenza di cloruro di alluminio (cc. 10 soluzione $^{N}/_{5}$):

$$\text{cc. } 10\ H_2SO_4\ ^{N}/_{5} \longrightarrow \text{cc. } 12\ NaOH\ ^{N}/_{5}.$$

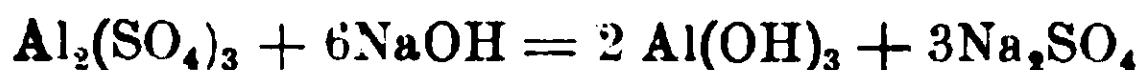
(2) Si potrebbe peraltro tentare di utilizzare il colore giallo del metilarancio e cioè il passaggio dal rosso al giallo, anzichè dal rosso all'arancio, ponendo in gioco degli artifizi diretti a diminuire o addirittura ad annullare l'idrolisi del solfato di alluminio.

Questi espedienti sono stati in varia guisa messi in opera da alcuni AA. a proposito della determinazione dell'acido solforico libero nel solfato

Eseguita col metilarancio la titolazione dell'acido solforico libero, deve procedersi alla seconda titolazione, a quella cioè dell'acido solforico combinato, dal quale si deduce l'allumina.

II. *Acido solforico combinato.* — La seconda delle due equazioni su riportate e cioè:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2\,Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

---

di alluminio solido del commercio, determinazione che rientra nel caso analitico di cui ci occupiamo ($Al_2O_3 : 3SO_3 + xSO_3$), in quanto ne costituisce un caso limite e cioè piccole quantità di acido solforico libero in presenza di un grande eccesso di solfato di alluminio. Essi però non sono estensibili a tutti gli svariatissimi rapporti $Al_2O_3 : SO_3$ che possono incontrarsi nei liquidi di fabbrica, ove, ad es., può ben ricorrere il caso limite opposto e cioè un grande eccesso di acido solforico libero in presenza di piccole quantità di solfato di alluminio.

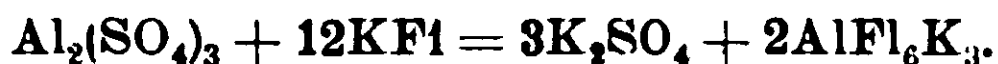
Riassunti unicamente nel loro concetto informatore, tali artifici consistono tutti nel vincolare opportunamente l'allumina del solfato di alluminio in un composto insolubile, onde potere poi, non più disturbati dall'idrolisi, compiere la determinazione dell'acidità libera. Così è stato consigliato di precipitare l'allumina dalla soluzione di solfato d'alluminio in esame, allo stato di:

fosfato di alluminio, facendo su di esso reagire a caldo il fosfato ammonico magnesiaco precipitato di fresco (Erlenmeyer e Löwinstein: loc. cit.).

$$Al_2(SO_4)_3 + 2PO_4MgNH_4 = 2PO_4Al + 2\,SO_4Mg + 2SO_4(NH_4)_2.$$

allume ammonico, aggiungendo alla soluzione concentrata in esame un eccesso di solfato ammonico (Beilstein e Grosset, loc. cit.);

fluo-alluminato, mediante un eccesso di floruro di potassio, secondo una serie di manipolazioni laboriose:

$$Al_2(SO_4)_3 + 12KFl = 3K_2SO_4 + 2AlFl_6K_3.$$

(Fischi, Journ. Chem. Soc., 1913, A., i i, 436; Telle, Centr. Blatt, 1910, 382; Craig, Journ. Soc. Chem. Indnstry, *30*, 184 (1911); Scott, Journ. Soc. Chem. Industry, *35*, 112 (1916)).

ferrocianuro, (Ivanow, loc. cit.).

Di tali metodi, l'unico che poteva tentarsi nel nostro caso, come conciliabile con la possibile presenza di forti quantità di acido solforico libero, era quello consistente nell'aggiunta del solfato ammonico. Se ad una soluzione di solfato di alluminio, addizionata di metilarancio, si aggiunge difatti un eccesso di soluzione concentrata di solfato ammonico o potassico (aggiunta di un elettrolita avente uno ione in comune) il colore dell'indicatore retrocede dall'arancio al giallo-brunastro. All'atto pratico, onde ottenere però un risultato tangibile, specialmente se la soluzione originaria in esame è molto diluita, occorrono quantità relativamente fortissime di solfato alcalino e tali da non rendere di applicazione generale una simile aggiunta.

rappresenta un caso di titolazione acidimetrica di un acido forte (H_2SO_4) combinato ad una base molto debole ($Al(OH)_3$) in un sale di conseguenza idrolizzabile ($Al_2(SO_4)_3$).

È evidente come questa titolazione potrà effettuarsi soltanto con l'impiego di un indicatore che non risenta sensibilmente l'influenza dell'idrato di alluminio $Al(OH)_3$ che in essa prende origine.

Per non ripetersi più oltre è opportuno che ci fermiamo qui brevemente a chiarire il comportamento di questo idrato di fronte al metilarancio ed alla fenolftaleina, ai due indicatori cioè di impiego così generale, mediante i quali è possibile la risoluzione della massima parte dei problemi alcali-acidimetrici.

L'idrato di alluminio, nella sua natura di elettrolita anfotero, ha in presenza di acqua un carattere sia basico che acido molto debole.

Di fronte al metilarancio esso funziona nettamente da base, vale a dire supera con la concentrazione dei suoi ioni OH', quella del resto molto bassa ($10^{-8,6}$), caratteristica del colore giallo di tale indicatore.

L'idrato di alluminio da solo, sospeso in acqua (qualora non si oppongano difficoltà pratiche) può perciò titolarsi con acido solforico in presenza di metilarancio ed il viraggio dai giallo all'arancio non avviene per tale indicatore, se non quando l'idrato stesso si è completamente disciolto allo stato di solfato. Consegue da tutto ciò che per la titolazione illustrata dall'equazione su riportata, non è possibile l'impiego del metilarancio.

Bisogna quindi ricorrere all'uso di un indicatore che abbia carattere basico un poco più pronunciato di quello dei metilarancio e tale da sorpassare quello dell'idrato di alluminio. A tale condizione soddisfa bene la fenolftaleina verso la quale l'idrato di alluminio, all'ordinaria temperatura, non ha praticamente azione sensibile nè come acido, nè come base.

In presenza di acqua le concentrazioni di ioni H· ed OH' proprie dell'idrato di alluminio devono perciò trovarsi rispettivamente molto vicine a quelle qui sotto riportate caratteristiche per i viraggi della fenolftaleina:

	concentraz. H·	concentraz. OH'
colore rosso	$10^{-7,8}$	10^{-6}
incolore	$10^{-7,5}$	$10^{-6,3}$

valori che indicano, come è ben noto, che la fenolftaleina, a differenza del metilarancio, è acido e base pressochè di egual forza. Risulta perciò che la concentrazione di ioni OH′ derivante dall'idrato di alluminio deve essere compresa tra i valori $10^{-8.6}$ (metilarancio) e 10^{-6} (fenolftaleina), ossia l'idrato di alluminio ha carattere basico più pronunciato del metilarancio, meno pronunciato di quello della fenolftaleina. Epperciò volendo ad es. titolare acidimetricamente l'idrato sodico e l'idrato di alluminio (una soluzione di alluminato) in presenza contemporanea di fenolftaleina e di metilarancio, si avrà, in funzione della rispettiva forza basica decrescente, il seguente ordine di neutralizzazione:

1° NaOH
2° fenolftaleina
3° $Al(OH)_3$
4° metilarancio

ossia la fenolftaleina passerà allo stadio incolore dopo neutralizzata la soda (lasciando indisturbata ed indisciolta l'allumina), mentre il metilarancio virerà all'arancio soltanto dopo che l'acido, ha anche saturato, ossia disciolto l'idrato di alluminio.

Non raggiungendo, come si è detto, la concentrazione di ioni OH′ alla quale vira al rosso la fenolftaleina, dovrebbe l'idrato di alluminio comportarsi da acido verso tale indicatore; agli effetti pratici questa influenza non è sensibile che in maniera trascurabile all'ordinaria temperatura, il che dimostra che le concentrazioni di ioni OH′ e H˙ che può inviare in soluzione l'idrato di alluminio sono vicinissime, come già si è detto, a quelle sopra indicate per la fenolftaleina ed a somiglianza di quest'ultimo indicatore, può l'idrato di cui ci occupiamo ritenersi acido e base pressochè di egual forza. Ciò si verifica però alla temperatura ordinaria; a temperatura superiore alla normale l'idrato $Al(OH)_3$ si dissocia maggiormente ed allora acquista nettamente verso la fenolftaleina quel carattere acido che non giunge ad esplicare in grado sensibile all'ordinaria temperatura [1].

[1] Per confermare sperimentalmente questo comportamento dell'idrato di alluminio verso la fenolftaleina siamo partiti da soluzioni N/5 di NaOH

La fenolftaleina corrisponde dunque bene per la titolazione dell'acido solforico combinato del solfato di alluminio, purchè la titolazione stessa, come preciseremo meglio più oltre, non sia compiuta a caldo.

Impiegando tale indicatore, giusta l'equazione su esposta, non appena è precipitata tutta l'allumina allo stato di idrato e comincia ad essere in eccesso la soda titolata che va man mano aggiungendosi, la fenolftaleina vira stabilmente al rosso. La titolazione procede cioè come si fosse in presenza non di solfato di alluminio, ma di solo acido solforico. Dal volume impiegato della soluzione titolata di idrato sodico, si risale alia quantità di allumina, tenendo presente, come mostra l'equazione riportata, che ad ogni grammo molecola di NaOH, ossia ad ogni litro di soluzione N. di NaOH corrisponde $^1/_6$ della molecola-grammo Al_2O_3.

È stato F. Mohr (1860) nel suo classico trattato di analisi volumetrica a proporre per primo tale dosaggio acidimetrico dell'allumina per il solfato di alluminio e per l'allume potassico puri; dopo

---

e H_2SO_4 che si corrispondevano esattamente in presenza di tale indicatore.

In 50 cc. della soluzione di idrato sodico abbiamo disciolto alcuni granelli di alluminio metallico puro, favorendo la soluzione con un leggero riscaldamento (valvola di Bunsen). Questa soluzione (alluminato sodico più eccesso di soda) venne poi titolata alla temperatura ordinaria con l'acido solforico, in presenza di fenolftaleina, fino a scomparsa del colore rosso. In tal modo:

$$50 \text{ cc. NaOH } ^N/_5 \text{ richiesero cmc. } 49{,}95 \text{ cc. } H_2SO_4 \, ^N/_5.$$

Riscaldando poi questa medesima soluzione fino all'ebollizione, occorsero a tale temperatura cc. 1,5 di NaOH $^N/_5$ per far ricomparire il colore roseo della fenolftaleina.

Mentre adunque la presenza dell'idrato di alluminio (formatosi durante la titolazione per l'azione dell'acido solforico sull'alluminato) non ha a temperatura ordinaria azione sensibile sulla fenolftaleina, ne ha invece una notevole a caldo.

La soluzione titolata a caldo, col raffreddarsi, dal colore roseo và assumendone uno rosso, in relazione appunto col fatto che a temperatura ordinaria cessa praticamente l'influenza acida dell'idrato di allumınio verso la fenolftaleina.

di lui, come appare dalla letteratura su citata, molti altri chimici se ne sono occupati, recando svariate modificazioni al processo.

Così mentre Mohr aveva per detta titolazione proposto sulle prime l'impiego dell'ammoniaca titolata e del tornasole, si è poi passati quasi concordemente all'uso dell'idrato sodico o potassico (taluni hanno consigliato la barite) e della fenolftaleina.

Conviene subito rilevare che questa titolazione acidimetrica, la quale offre a prima vista l'aspetto della massima semplicità, richiede in modo imperioso, come abbiamo potuto verificare praticamente, l'osservanza di alcune speciali cautele che indichiamo qui sotto per sommi capi.

a) Va anzitutto ricordata una difficoltà messa per la prima volta in rilievo da Erlenmeyer e Löwinstein, dovuta alla formazione di solfati basici di alluminio. Si ha cioè lo stesso inconveniente che si incontra nella precipitazione ponderale dell'allumina, effettuata con ammoniaca, dal solfato di alluminio. Perciò, durante la titolazione acidimetrica, anche agendo in soluzione molto diluita, non si riesce il più delle volte a decomporre completamente il solfato di alluminio, a causa appunto della formazione di solfati basici, i quali cedono a poco a poco il loro acido solforico, per modo che il colore rosa della fenolftaleina una volta comparso torna poi insistentemente a scomparire.

Ad evitare questo inconveniente Erlenmeyer e Löwinstein hanno proposto di aggiungere alla soluzione in esame un eccesso di cloruro di bario, riscaldando; il solfato di alluminio si trasforma così in cloruro che non dà origine a cloruri basici e la titolazione si compie poi senza separare il solfato di bario, la cui presenza contribuisce anzi a rendere più netto il viraggio della fenolftaleina.

Taluni AA. (Bayer, Gyzander) tralasciano l'aggiunta del cloruro di bario, ritenendo sufficiente ad eliminare l'inconveniente dei solfati basici, di sperimentare a caldo e con forte diluizione. Noi abbiamo provato sperimentalmente che essa è necessaria, onde raggiungere rapidamente e nettamente il fine della titolazione e va quindi per maggiore sicurezza praticata in ogni caso [1].

[1] In accordo con ciò Bleier e Moormann (Zeit. f. analyt. Chem. *51*, 360 (1912)) che si sono occupati di analogo dosaggio acidimetrico nei sali di

l) La soluzione in esame, come giustamente consigliano quasi tutti gli AA., deve possedere una debole concentrazione in allumina.

Se si sperimentasse con soluzioni concentrate, si avrebbe un precipitato abbondante di allumina gelatinosa, che disturberebbe fortemente il buon esito della titolazione, per marcati fenomeni di assorbimento ed eventuale formazione di lacche colorate con la fenolftaleina.

Prima di procedere alla titolazione bisogna quindi saggiare qualitativamente la soluzione in esame, per quello che riguarda la sua concentrazione in allumina, concentrazione che nella pratica di una fabbrica può oscillare moltissimo, da quella ad es: altissima di una soluzione sciroppesa di solfato di alluminio ad una tenuissima di un qualsiasi liquido di scarto.

Con semplicissimi e rapidi saggi qualitativi, eseguiti a parte con ammoniaca, si deduce approssimativamente se e quanto occorre diluire la soluzione con acqua, affinchè il precipitato di allumina idrata prenda origine durante la titolazione non come massa gelatinosa, ma sebbene con i suoi piccoli fiocchi liberamente natanti in un notevole eccesso di liquido.

E' sempre meglio eccedere che difettare con tale diluizione, fino a raggiungere, se occorre, per un dato saggio un volume totale di circa 300-400 cc. Ne viene di conseguenza che l'analista dovrà regolarsi sul maggiore o minore volume di liquido da prelevare per la titolazione, in base appunto alla minore o maggiore concentrazione in allumina, che esso ha mostrato di possedere.

Conviene poi, durante la titolazione, di praticare una continua e vivace agitazione della massa liquida.

Mentre adunque, per la titolazione I (ac. solforico libero), in presenza di metilarancio, si ha per le ragioni su indicate tutto l'in-

---

berillio, asseriscono che se si tratta di solfato di berillio è necessario, come per la titolazione del solfato di alluminio, di trasformarlo prima in cloruro con un eccesso di cloruro di bario.

Così R. Howder in una recentissima nota (Chemic. News, *117*, 322 (1918)) occupandosi parimenti di analogo dosaggio acidimetrico nel caso dei sali di zinco, osserva che, mentre una soluzione di cloruro di zinco dà alla titolazione buoni risultati, non si ottengono dati soddisfacenti col solfato di zinco. (L'A. avrebbe certamente raggiunto lo scopo anche per il solfato di zinco trasformandolo in cloruro a mezzo del cloruro di bario). Vedi in proposito anche Benedikt e Cantor (Zeit. f. angew. Chem. *1888*, 326).

teresse che il liquido da analizzare abbia una notevole concentrazione, per la successiva titolazione II (ac. solforico combinato), in presenza di fenolftaleina, si ha invece l'interesse opposto e cioè quello di una forte diluizione.

c) La titolazione, qualora anche richieda un certo periodo di riscaldamento, và completata all'ordinaria temperatura (non superiore ai 30°). Molti AA. (Mohr, Lunge, Ruoss, Scott, Telle) consigliano di eseguirla completamente alla temperatura dell'ebollizione. Così operando, per quanto sopra si è notato, si va incontro indubbiamente a risultati fallaci e devonsi specialmente alla inosservanza della suddetta fondamentale condizione molte delle discordanze analitiche che si incontrano nella letteratura di questo argomento.

Nel procedere alla titolazione con fenolftaleina, vanno quindi tenute ben presenti le singole osservazioni ora esposte, insieme a quelle ben note cautele di indole generale, che devono necessariamente rispettarsi in ogni titolazione compiuta con la fenolftaleina, per quello che riguarda la grande influenza che su questo sensibilissimo indicatore esercita con la sua immancabile presenza l'acido carbonico, un acido cioè debolissimo, ma pure venti volte all'incirca più forte della fenolftaleina.

Titolazione di ritorno.

É stata per la prima volta proposta da K. J. Bayer nel 1885 e poi seguita da diversi AA. (E. B.; Atkinson; Gatemby; Cross e Bevan; Lunge; Kretzschmar; Lescoeur).

Differisce dalla titolazione diretta soltanto perchè in essa invece di fermarsi con l'aggiunta della soda titolata ai viraggio in rosa della fenolftaleina, ossia all'inizio della reazione alcalina, (vedi sopra equazioni I e II), si aggiunge senz'altro un eccesso di soda in modo da ridisciogliere ad alluminato tutto l'idrato di alluminio precipitatosi e si decompone poi l'alluminato stesso tornando indietro con acido normale (donde il nome di « titolazione di ritorno »).

Si adoperano del resto gli stessi indicatori fenolftaleina e metilarancio i quali però vengono utilizzati in ordine inverso a quello della titolazione diretta, sia per ciò che riguarda il tempo del loro

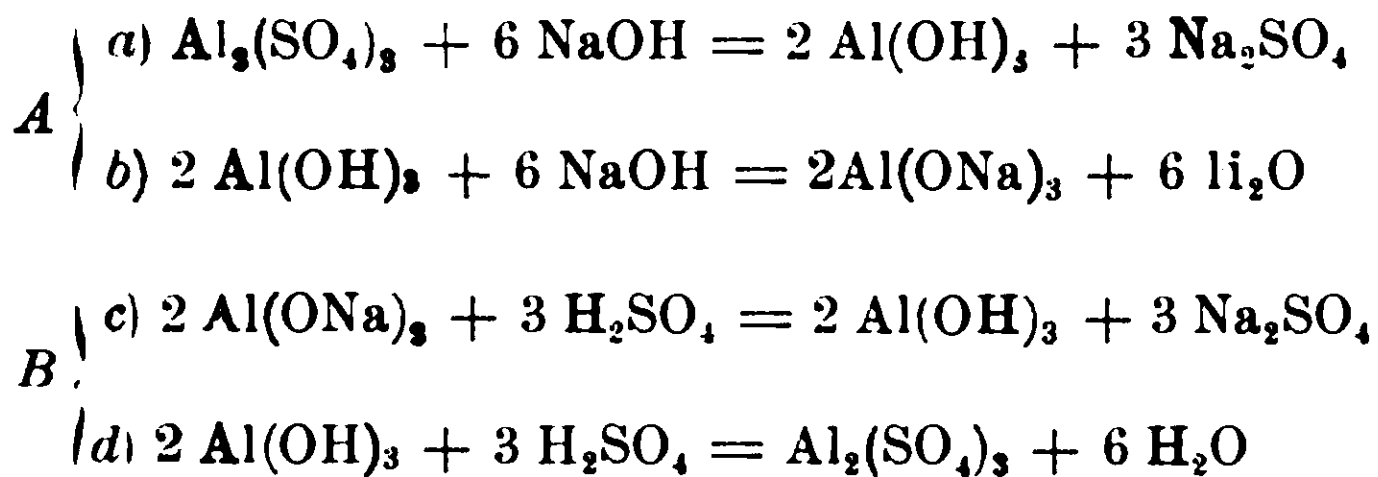
impiego, come il senso del loro viraggio. Occorre naturalmente in più una soluzione titolata di acido solforico.

Tenendo presente quanto sopra si è detto, circa il modo di comportarsi nel caso speciale dei due indicatori ricordati, riguardo al solfato ed all'idrato di alluminio, modo di comportarsi che si ripete nuovamente in questa titolazione di ritorno, vediamo più precisamente come si procede a quest'ultima.

Alla soluzione alluminica in esame addizionata di fenolftaleina, si aggiunge un eccesso noto di idrato sodico titolato, fino a che il precipitato di idrato di alluminio formatosi in primo tempo, si sia completamente ridisciolto (vedi sotto equazioni A). La soluzione che ha assunto in tal modo un colore rosso intenso, si titola poi con acido solforico, fino a scomparsa di detta colorazione, la quale coincide con la completa precipitazione di tutta l'allumina come idrato (equazione *c*). Si aggiunge allora il metilarancio e si seguita la titolazione fino a che il colore di questo indicatore viri dal giallo all'arancio, ciò che si manifesta allorchè tutto l'idrato di alluminio si è nuovamente ridisciolto allo stato di solfato di alluminio (equazione *d*).

Nell'insieme si hanno le seguenti reazioni:

$$A \begin{cases} a)\ Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaOH = 2\,Al(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4 \\ b)\ 2\,Al(OH)_3 + 6\,NaOH = 2Al(ONa)_3 + 6\,H_2O \end{cases}$$

$$B \begin{cases} c)\ 2\,Al(ONa)_3 + 3\,H_2SO_4 = 2\,Al(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4 \\ d)\ 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \end{cases}$$

Come risulta da queste equazioni, in base ai volumi di acido e di alcali normali impiegati nelle singole fasi della titolazione, si deduce:

Allumina *d-c*

Acido solforico libero *A-B*.

Allumina libera *B-A*

Se risulta $A=B$ il solfato analizzato è stechiometricamente neutro ($Al_2O_3 : 3SO_3$) ed in tal caso l'allumina deducesi anche da A-c [1].

Quali i vantaggi e gli svantaggi offerti da questa titolazione di ritorno di fronte a quella diretta da noi sopra parimenti considerata?

I vantaggi:

1) il viraggio più favorevole del metilarancio dal giallo al rosso (equazione *d*) piuttostochè dal rosso all'arancione come nella titolazione diretta;

2) il dosaggio dell'allumina indipendentemente dall'acido libero (deducendola come si è visto, dalla differenza d-c, impiegando anche soda non titolata nelle reazioni *A*) mentre col metodo diretto la determinazione dell'allumina, viene a trovarsi sempre subordinata a quella dell'acidità libera.

Gli svantaggi:

1) il viraggio meno favorevole della fenolftaleina dal rosso all'incolore (equazione *c*), piuttostochè dall'incolore al rosso come nella titolazione diretta;

2) la non sicurezza di evitare la formazione di solfati basici di alluminio (reazione *d*). Per tale scopo non può aggiungersi, come invece si pratica nella titolazione diretta, il cloruro di bario, perchè questo provocherebbe la formazione di cloruro di alluminio, il quale per le ragioni da noi su esposte (vedi sopra Nota pag. 222) renderebbe meno sicuro il funzionamento del metilarancio;

3) la necessità, onde compiere convenientemente la reazione *c*, che la soluzione di alluminato sia notevolmente diluita, per evitare che l'idrato di alluminio si formi come deposito denso gelatinoso (lacche, ecc). Tale considerevole diluizione danneggia però la successiva reazione *d*, aumentando l'idrolisi del solfato di alluminio e rendendo quindi più difficile il funzionamento del metilarancio.

[1] Se si vuole determinare la sola acidità libera, evidentemente dopo *A*, basta conoscere complessivamente *B*, compiendo cioè la titolazione di ritorno col solo metilarancio.

Se poi si vuole determinare la sola allumina non occorre nemmeno che la soda impiegata nelle due reazioni *A* sia titolata; basta acido solforico titolato essendo a tale scopo sufficiente conoscere la differenza d-c.

4) la grande difficoltà con cui l'idrato di alluminio formatosi nella reazione *c*, si ridiscioglie nell'acido solforico titolato, secondo la reazione *d*. Come hanno osservato Kéler e Lunge tale ridissoluzione avviene in funzione del tempo, della temperatura e della diluizione. Si può credere facilmente, ma erroneamente, che la titolazione *d* sia terminata, giacchè l'idrato di alluminio, che rimane in parte sospeso allo stato colloidale, viene all'ordinaria temperatura completamente attaccato dall'acido solforico soltanto dopo lungo tempo (anche 12 ore!), ne è d'altronde opportuno riscaldare per non danneggiare (con l'idrolisi così aumentata) il funzionamento del metilarancio

È proprio quest'ultimo svantaggio, ossia l'ostinato rifiuto dell'idrato di alluminio a sciogliersi completamente nell'acido solforico titolato, il più grave di tutti e tale che portò già Kéler e Lnnge a ritenere giustamente la titolazione di ritorno come non rispondente allo scopo nel caso del solfato di alluminio [1].

Tutto l'insieme delle considerazioni sopra esposte porta a ritenere che la titolazione acidimetrica in questione debba a preferenza compiersi col metodo diretto, puttostochè con quello di ritorno ed è appunto alla titolazione diretta che noi consigliamo di attenersi.

[1] Per meglio lumeggiare quest'ultima difficoltà, relativa alla reazione *d*, ed i conseguenti risultati erronei cui essa può condurre, giova ricordare che nella letteratura dell'argomento si incontra una singolare polemica svoltasi tra chimici di grande notorietà: Cross e Bevan da un lato, il Prof. Lunge dall'altro Cross e Bovan, in base alle loro titolazioni acidimetriche di ritorno, sostenevano che nel solfato di alluminio puro, quantunque esistesse un rapporto costante tra l'allumina e l'acido solforico, esso non era quello ritenuto comunemente normale cioé $2Al_2O_3 : 6SO_3$, ma sebbene $2Al_2O_3 : 5SO_3$ (per modo chè, un cc. di alcali N. che in base al primo rapporto corrisponde a gr. 0.01704 di Al_2O_3, avrebbe invece corrisposto, in base al secondo rapporto, a gr. 0.02044 di Al_2O_3, con grave spostamento dei risultati analitici).

Il prof. Lunge, al contrario, ripetendo con grande rigore analitico le sue titolazioni, confermò costantemente il rapporto $2\ Al_2O_3 ; 6\ SO_3$, oggi universalmente ammesso.

La polemica durò a lungo; intervennero altri analisti, (tra cui il prof. Treadwell in appoggio del Lunge); le due parti contendenti si scambiarono financo i campioni del metilarancio rispettivamente adoperato, ma non si giunse a chiarire l'equivoco.

Indubbiamente, secondo l'opinione dello stesso prof. Lunge, era nelle diverse condizioni (velocità di titolazione, temperatura, diluizione, ecc.) nelle quali le due parti eseguivano la reazione *d*, che doveva ricercarsi la causa di tale discordanza analitica.

Prima di esporre qui sotto i dettagli che ne riguardano l'esecuzione pratica, è però necessario tenere ben presente che nella titolazione diretta, come sopra si è detto, basta considerare soltanto il caso $Al_2(SO_4)_3$, x SO_4H_2 giacchè a questo praticamente si riconducono gli altri due casi possibili: $Al_2(SO_4)_3$ ed $Al_2(SO_4)_3$, x $Al(OH)_3$, aggiungendo inizialmente e costantemente al liquido in esame, secondo consiglia Gyzander (loc. cit.), un piccolo e noto volume di acido solforico titolato. Tale aggiunta riesce in verità superflua quando il liquido stesso (come si verifica il più sovente) possiede già di per sè una manifesta reazione acida, ossia si colora nettamente in rosso col metilarancio: dovrebbe perciò logicamente effettuarsi solo allorquando la colorazione sviluppata da tale indicatore non è decisamente rossa, ma và dall'arancione al giallo (solfati neutro e basico).

Considerando però che l'aggiunta iniziale di un piccolo volume di acido titolato non comporta una perdita di tempo apprezzabile nè una complicazione sensibile al processo acidimetrico, noi consigliamo, seguendo in ciò lo stesso Gyzander, di praticarla in ogni caso onde togliere qualsiasi eventuale incertezza.

Esecuzione pratica della titolazione.

Occorrono:

Soluzioni N. di acido solforico e di idrato sodico (idrato sodico all'alcool, non contenente quantità apprezzabili di allumina) (1).

(1) Per quanto riguarda la concentrazione dei liquidi titolati, alcuni AA. consigliano quella normale, altri $^N/_2$ o $^N/_5$, altri ancora la $^N/_{10}$. In base alle nostre esperienze sui liquidi di fabbrica riteniamo come più conveniente la normale. Alcuni AA. (es Gyzander) adoperano una soluzione di soda a concentrazione empirica, per cui tutte le volte che si parte da un peso determinato di solfato di alluminio, il numero di cc. che di essa si impiega indica senz'altro direttamente la percentuale dell'allumina.

Taluni consigliano inoltre di usare idrato sodico preparato dal sodio. A noi sembra più opportuno, anche per ragioni economiche, di usare idrato sodico all'alcool, di cui iu commercio trovansi varietà contenenti solo quantità trascurabili di allumina. L'anidride carbonica interviene sempre più o meno durante le svariate manipolazioni analitiche a disturbare la titolazione con fenolftaleina, epperciò, come noi suggeriamo, pur non trascurando cautele preventive, riesce più pratico di considerarla in ogni caso presente ed agire costantemente in modo da eliminarla durante la titolazione stessa.

Soluzioni di metilarancio (acquosa al 0,02 %) e di fenolftaleina (alcoolica all'1 %) [1].

Soluzione di cloruro di bario, satura a freddo.

Il liquido in esame và anzitutto saggiato con ammoniaca per indagarne qualitativamente la maggiore o minore concentrazione in allumina, onde regolarsi sul minore o maggiore volume che di esso và preso per la titolazione.

Se ne prelevano quindi due campioni eguali (eventualmente filtrati), esattamente misurati a temperatura ordinaria, e si pongono rispettivamente entro due beute di eguali dimensioni, diluendo, qualora occorra, con moderata quantità di acqua. Ad ognuno di essi si aggiungono:

2 cc. di soluzione N di H_2SO_4,

3 gocce di soluz. di metilarancio.

5 gocce di soluz. di fenolftaleina.

Il liquido assume in tal modo una colorazione nettamente rossa derivante dal metilarancio. Tenendo a lato uno dei due campioni di liquido, come termine di confronto per la variazione di colore di tale indicatore, si procede nell'altro alla titolazione dell'acidità libera con soda N fino ad ottenere un colore arancione, ossia *fino a che scompare la tonalità rossa.* Si nota il numero *a* di cc. di soda così impiegata.

Si aggiungono poi allo stesso liquido 5 cc. di soluzione di cloruro di bario [2], diluendo, se occorre, convenientemente con acqua (per modo che il volume della soluzione ammonti a 200-500 cc.) e si seguita ad aggiungere, a poco a poco ed agitando costantemente, la soda titolata fino ad ottenere un colore roseo della fenolftaleina, permanente per qualche minuto. Si nota il numero *b* di cc. consu-

[1] Per la determinazione dell'acidità libera taluni AA. (V. Miller, Ivanow), eseguiscono dei saggi alla tocca con listerelle di carta imbevute di soluzione di metilarancio, invece di mettere questo indicatore in seno al liquido. Così operando il delicato viraggio dal rosso all'arancio si coglie però con molto minore precisione, a detrimento dell'esattezza della titolazione.

[2] Con l'aggiunta del cloruro di bario, il metilarancio torna di nuovo a colorare il liquido in rosso (vedi sopra, pag. 222 in nota). Ciò non reca la menoma influenza sulla titolazione, che è a tal punto già terminata per la parte che riguarda il metilarancio (acidità libera); tale colorazione rossa torna ben presto a scomparire procedendo alla seconda parte della titolazione che interessa la fenolftaleina.

mati complessivamente in queste due titolazioni successive eseguite sullo stesso campione di liquido (acidità libera più acidità combinata).

All'altro campione di liquido in esame, tenuto finora in disparte, si aggiungono allora 5 cc. di soluzione di cloruro di bario, si diluisce come sopra con acqua e si addiziona rapidamente un volume di soda titolata di poco inferiore (1-2 cc.) al volume b; si fa poi bollire per circa cinque minuti e, dopo raffreddato, si completa cautamente ed agitando la titolazione fino a raggiungere una colorazione rosa permanente. Si nota il numero c di cc. di soda così consumato.

Si dedurrà:

acido solforico libero	a — 2 cc.
allumina combinata	$c - a$
allumina libera	2 cc. — a.

Evidentemente se $a = 2$ cc. il liquido analizzato conteneva solfato di alluminio cosidetto neutro ($Al_2(SO_4)_3$).

A conferma della bontà di tale procedimento riportiamo qui sotto i risultati da noi ottenuti in una serie di titolazioni acidimetriche compiute seguendo per l'appunto in ogni dettaglio le norme ora indicate. Come materiale in esame abbiamo anzitutto adoperato il comune allume potassico ricristallizzato per tre volte dall'acqua, ben seccato prima all'aria, poi fra carta, nonchè il solfato di alluminio puro, precipitato dalla soluzione acquosa con alcool. Siamo quindi passati ai liquidi di fabbrica.

Materiale alluminico puro. — Si preparò una soluzione di allume potassico $N/_4$ rispetto al contenuto di alluminio, sciogliendo cioè $^1/_{12}$ della grammi molecola $Al(SO_4)_2K$, $12H_2O$, ossia gr. 39,54 in un litro. Questa soluzione veniva perciò a trovarsi teoricamente rispetto a quella di NaOH N. nel rapporto in volume 4 : 1, non essendo possibile d'altronde di preparare una soluzione N. di allume per la limitata solubilità che possiede quest'ultimo. Nel riferire qui sotto i nostri risultati analitici considereremo pertanto, all'unico scopo di una maggiore semplicità di esposizione, anche la soluzione di allume come normale, indicando cioè solo la quarta parte del volume effettivamente da noi impiegato di soluzione $N/_4$.

Come punto fondamentale delle titolazioni acidimetriche di cui ci occupiamo siamo partiti dallo sperimentare la detta soluzione di allume di fronte alla soda, indicatore la fenolftaleina.

Dato:

allume N.	cc.	5	10	25	50

Trovato:

c	cc.	5	9,95	24,9	49,8

A maggior controllo si sono anche compiute delle titolazioni partendo ogni volta da pesate diverse di allume:

$Al(SO_4)_2K, 12H_2O$ dato	trovato	errore %
gr. 0,6044	0,6028	— 0,26
» 1,2260	1,2222	— 0,31
» 0,3680	0,3673	— 0,19

Abbiamo inoltre determinato l'allumina in una soluzione di solfato di alluminio, col metodo acidimetrico in confronto di quello ponderale [1].

10 cc. di una soluzione di solfato di alluminio richiesero cc. 8,7 di NaOH N.

10 cc. della stessa soluzione dettero gr. 0,1520 di Al_2O_3.

Riferendosi a 100 cc. di soluzione, si ha:

	Al_2O_3
acidimetricamente	1,48
ponderalmente	1,52

La determinazione acidimetrica diretta dell'allumina, sia nell'allume che nel solfato di alluminio, eseguita in presenza di fenol-

[1] Per la delicata determinazione ponderale dell'allumina, mediante precipitazione con ammoniaca, vedasi la recente e molto pregevole nota di Blum, Journ. Americ. Chem Soc., *38*, 1282 (1916).

ftaleina, porta, come vedesi, ad ottimi risultati e nulla lascia a desiderare di fronte al metodo ponderale, sul quale ha il grande vantaggio di una esecuzione incomparabilmente più rapida. La titolazione procede difatti così nettamente che si potrebbe addirittura cominciare dallo stabilire il titolo della soda, da impiegarsi nei saggi acidimetrici, mediante l'allume potassico, il quale verrebbe così anche esso a schierarsi fra le tante sostanze finora proposte a fondamento dell'alcali-acidimetria.

I risultati che qui seguono immediatamente riguardano il caso analitico $Al_2(SO_4)_3$, x SO_4H_2, nel quale si ricade sempre, come si è detto, nella pratica della titolazione.

Dato:

H_2SO_4 N.	cc.	1	5	10	25	50	100
allume N.	»	50	25	10	5	1	0,5

Trovato:

a — 2 cc.	cc.	1,1	5,1	10	25	50,15	100,2
c — a	»	49,9	25	9,9	5	1	0,35

Come vedesi si ottengono risultati più che soddisfacenti per scopi tecnici, anche nei casi limiti, nei quali cioè sia presente poco acido solforico libero di fronte a molta allumina o viceversa poca allumina di fronte a molto acido solforico libero.

Per completare il quadro delle titolazioni abbiamo preparato due tipi di solfato basico $Al_2(SO_4)_3$, x $Al(OH)_3$ aggiungendo diverse quantità di NaOH N. alla soluzione titolata di allume senza provocare un precipitato permanente di allumina.

Dato:

NaOH N.	cc.	0,8	1,2
allume N.	»	30	30

Trovato:

2 cc. — a	cc.	0,7	1,05
c — a	»	30,05	30,2

Anche nel caso adunque dei soltati basici di alluminio, la titolazione acidimetrica, eseguita con le norme su indicate, porta a risultati soddisfacenti.

Liquidi di fabbrica. — Nell'applicare ai liquidi di fabbrica del solfato di alluminio e del comune allume potassico il processo acidimetrico di cui ci occupiamo bisogna anzitutto considerare se nei liquidi stessi sieno eventualmente contenuti sali estranei ed in generale impurezze capaci anche esse di reagire con la soda e quindi tali da portare nella titolazione a risultati fallaci.

L'impurezza principale da prendersi in considerazione è rappresentata dai solfati di ferro, la cui presenza se non ostacola la determinazione dell'acido solforico libero (titolazione col metilarancio), può evidentemente giungere ad alterare quella dell'acido combinato da cui deve dedursi l'allumina (titolazione con fenolftaleina). Riuscendo però oltremodo dannosa, come è ben noto, la presenza del ferro nel solfato di alluminio, specialmente per le applicazioni che questo ha nell'industria della carta ed in quella tintoria (per la quale ultima sono tollerate soltanto tracce addirittura minime di ferro), i fabbricanti pongono ogni attenzione per allontanare più che è possibile tale impurezza, sia sciogliendo nell'acido solforico un opportuno materiale alluminico, sia evitandone l'inquinamento durante la lavorazione. Difatti il solfato di alluminio si suole oggi preparare nel miglior modo sciogliendo nell'acido solforico l'ossido idrato di alluminio, ottenuto artificialmente dalla lavorazione alcalina della bauxite, onde ne risultano liquidi di fabbrica con quantità di ferro dosabili solo colorimetricamente e tali perciò da non avere influenza sensibile sulla titolazione acidimetrica dell'allumina.

Possono però incontrarsi liquidi di fabbrica contenenti soltati di ferro in quantità non più trascurabile, come ad esempio quelli che derivano dall'attacco solforico diretto delle bauxiti od altro materiale alluminico, ovvero quelli che per la preparazione del comune allume potassico risultano dall'attacco solforico della leucite. In tal caso l'analista dovrà compiere a parte sui liquidi in esame un rapido dosaggio volumetrico del ferro mediante soluzione $^{N}/_{5}$ di permanganato, determinando come al solito inizialmente il ferro-ferroso e quindi, per differenza, dopo avere operato un processo di riduzione, il ferro-ferrico. I cc. di permanganato così consumati si traducono poi, in cc.

di NaOH N., moltiplicandoli rispettivamente per i coefficenti quì indicati:

cc. MnO_4K $N/_5$ ferro-ferroso $\times$ 0,4 = x cc. NaOH N.
» ferro-ferrico $\times$ 0,6 = y cc. NaOH N.

La somma x + y si sottrae al numero di cc. di alcali N. adoperati nel dosaggio acidimetrico dell'allumina (*c-a*) ed è così eliminate l'errore cui porterebbe altrimenti la presenza dei solfati di ferro [1].

Riportiamo qui sotto l'analisi di un liquido di fabbrica del comune allume potassico, riferentisi all'attacco solforico diretto compiuto a caldo su leucite finemente polverizzata e separata precedentemente da un magma basaltico per selezione elettromagnetica.

Questo liquido conteneva solfati di ferro in quantità non trascurabile agli effetti della titolazione acidimetrica dell'allumina, per cui fu necessario procedere al loro dosaggio.

Il caso analitico che esponiamo rappresenta perciò la maggiore complicazione che possa incontrarsi nel dosaggio acidimetrico in questione, dappoichè i liquidi di fabbrica che non contengono quantità sensibili di ferro (ed oggi si tende ovunque ad ottenerli tali) rientrano nei semplici esempi sopra riferiti riguardo ai materiali alluminici puri. Il campione venne prelevato dalla massa liquida calda, tenuta agitata da corrente di vapor d'acqua, mentre era in corso un attacco di leucite [2].

[1] Oltre il ferro, altre impurezze, parimenti moleste alla titolazione, che si trovano però raramente nei liquidi di fabbrica od in quantità trascurabile, potrebbero essere: lo zinco, cromo, titanio, silice, rame, ac. fosforico. Lunge che ha fatto compiere al suo allievo Kéler (vedi Kéler e Lunge, loc. cit.) un esteso ed accurato studio sui solfati di alluminio del commercio, riferisce che di 19 campioni analizzati uno solo conteneva zinco nella proporzione minima del 0,0156 %. Se, per evenienza, il liquido in esame contenesse solfato di zinco, bisognerebbe eliminare questo metallo prima di compiere il dosaggio acidimetrico dell'allumina.

Anche le impurezze derivanti dall'acido solforico grezzo (piombo, arsenico, ecc.) sono in quantità tali da non portare alterazioni sensibili nei risultati della titolazione che si propone d'altronde, non dobbiamo dimenticarlo, un grado di esattezza per scopo tecnico.

[2] Dobbiamo alla cortesia della Società Romana Solfati l'aver potuto prelevare per le nostre indagini numerosi campioni di liquidi di fabbrica.

Filtrato a caldo [1] venne da noi sottoposto anzitutto alla determinazione ossidimetrica del ferro e poi per controllo a determinazioni di allumina e di acido solforico tanto per via acidimetrica che per via ponderale.

Determinazione del ferro. 100 cc. di liquido richiesero cc. 33,55 di MnO_4K N/5 per il ferro-ferroso (gr. 0,4821 FeO).

100 cc. di liquido, addizionati di un piccolo eccesso di soluzione di anidride solforosa, dopo aver eliminato questa con l'ebollizione, richiesero cc. 40,6 di MnO_4K N/5 per il ferro totale.

Si ha perciò cc. 40,6 - 33,55 = cc. 7,05 di MnO_4K N/5 per il ferro-ferrico (gr. 0,1126 Fe_2O_3).

Queste due quantità di ferro-ferroso e di ferro-ferrico si calcola che consumano (agli effetti della titolazione acidimetrica) i seguenti volumi di NaOH N.:

cc. 33,55 × 0,4 = cc. 13,42 NaOH N.
cc. 7,05 × 0,6 = cc. 4,23 » »
ossia in totale cc. 17,65 di NaOH N.

Supponendo che tutto il ferro, presente in 100 cc. di liquido, si trovi allo stato ferrico si hanno gr. 0,6484 di Fe_2O_3.

Inoltre la quantità di SO_3 che si calcola combinata col ferro-ferroso è di gr. 0,5372; quella col ferro-ferrico è di gr. 0,1693; in totale si hanno gr. 0,7065 di SO_3 impegnati in combinazione con il ferro per ogni 100 cc. di liquido in esame.

Determinazione acidimetrica. Acido solforico libero (*a*-2). — 5 cc. di liquido in esame richiesero col metilarancio cc. 21,15 di NaOH N. ossia cc. 423 % di liquido, corrispondenti a gr. 16,93 di SO_3 non combinato.

Allumina (*c*-*a*). — Proseguendo la titolazione con fenolftaleina occorsero altri cc. 26,30 di Na OH N. ossia cc. 526 % di liquido.

[1] Se col raffreddamento del liquido-campione si depone dall'allume questo non pregiudica affatto od anzi, per meglio dire, avvantaggia la determinazione dell'acido solforico libero; bisogna naturalmente ridisciogliere il deposito, diluendo con acqua, prima di eseguire la successiva determinazione dell'allumina.

Detraendo il volume di Na OH N. richiesto dal ferro (vedi sopra) si ha cc. 526 — 17,65 = cc. 508,35 consumati dalla sola allumina e corrispondenti a gr. 8,66 di Al_2O_3 °/₀ di liquido.

Determinazione ponderale. Allumina — 5 cc. id. id., preventivamente ossidati con qualche goccia di acido nitrico, precipitati con ammoniaca a caldo ([1]), dettero gr. 0,4724 di $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, ossia gr. 9,448 di $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ °/₀ di liquido.

Detraendo la quantità di ferro totale (allo stato di Fe_2O_3), si ha gr. 9,448 — 0,6484 = gr. 8,80 di Al_2O_3 °/₀ di liquido. (Quest'ultima quantità corrisponde a gr. 20,68 di SO_3 combinato).

Acido solforico libero. — Il filtrato della determinazione precedente, acidificato con acido cloridrico, venne con acqua portato al volume di un litro. Da 100 cc. di tale soluzione (corrispondente a cc. 0,5 di liquido originario) si ottennero gr. 0,5560 di SO_4Ba pari a gr. 0,1907 di SO_3, ossia gr. 38,14 di SO_3 totale °/₀ di liquido originàrio. Detraendo da questa percentuale gr. 0,7065 di SO_3 combinato col ferro e gr. 20,68 combinati con l'allumina, residuano gr. 16,75 di SO_3 libero °/₀ di liquido.

Riassumendo si ha °/₀ di liquido:

	acidimetric.	ponderale
Al_2O_3	8,66	8,80
SO_3 libero	16,93	16,75

Come vedesi il metodo acidimetrico, eseguito secondo le dettagliate norme sopra da noi precisate, porta a risultati più che soddisfacenti per uso tecnico, avendo di fronte a quello gravimetrico il grande vantaggio di essere incomparabilmente più rapido.

Il notevole grado di esattezza che può con quello raggiungersi, specialmente quando l'analista ha acquistato sufficiente pratica di esso, rende applicabile il metodo stesso non solo ai liquidi di fabbrica, ma anche alla continua giornaliera analisi tecnica del solfato di alluminio già ottenuto allo stato solido, in ogni caso con rilevantissimo risparmio di tempo sui laboriosi e lunghi processi ponderali.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

([1]) Vedi Blum (loc. cit.).

Sintesi degli acidi naftil-lattici e naftil-cinnamici.

I. Acido β-(α-naftil)-fenil-lattico e acido β-(α-naftil)-cinnamico.

Nota di REMO de FAZI.

La sintesi di alcuni indoni dagli acidi lattici [1] e cinamici [2], mi ha fatto notare la colorazione che queste sostanze danno con acido solforico concentrato. Però non potendo avere a mia disposizione molti di tali composti, ho cercato di ottenere nuovi acidi cinnamici e lattici per fare con questi la sintesi di altri indoni e constatare il loro comportamento con l'acido solforico concentrato.

Si conoscono acidi cinnamici che hanno nelle posizioni α e β, eguali [3] o diversi gruppi alchilici [4], altri che contengono gruppi fenilici [5] e alcuni nei quali è presente l'alchile e il fenile [6].

Sono però sconosciuti gli acidi cinnamici contenenti il nucleo della naftalina.

Mi interessava di fare la sintesi di questi nuovi composti perchè avrei potuto ottenere anche i naftil-indoni, ancora sconosciuti.

Inoltre questi acidi possono sussistere nella forma *allo* e *stabile* e il loro diverso comportamento con l'acido solforico concentrato, può servire a confermare la mia ipotesi già controllata per altri acidi lattici e cinnamici [7].

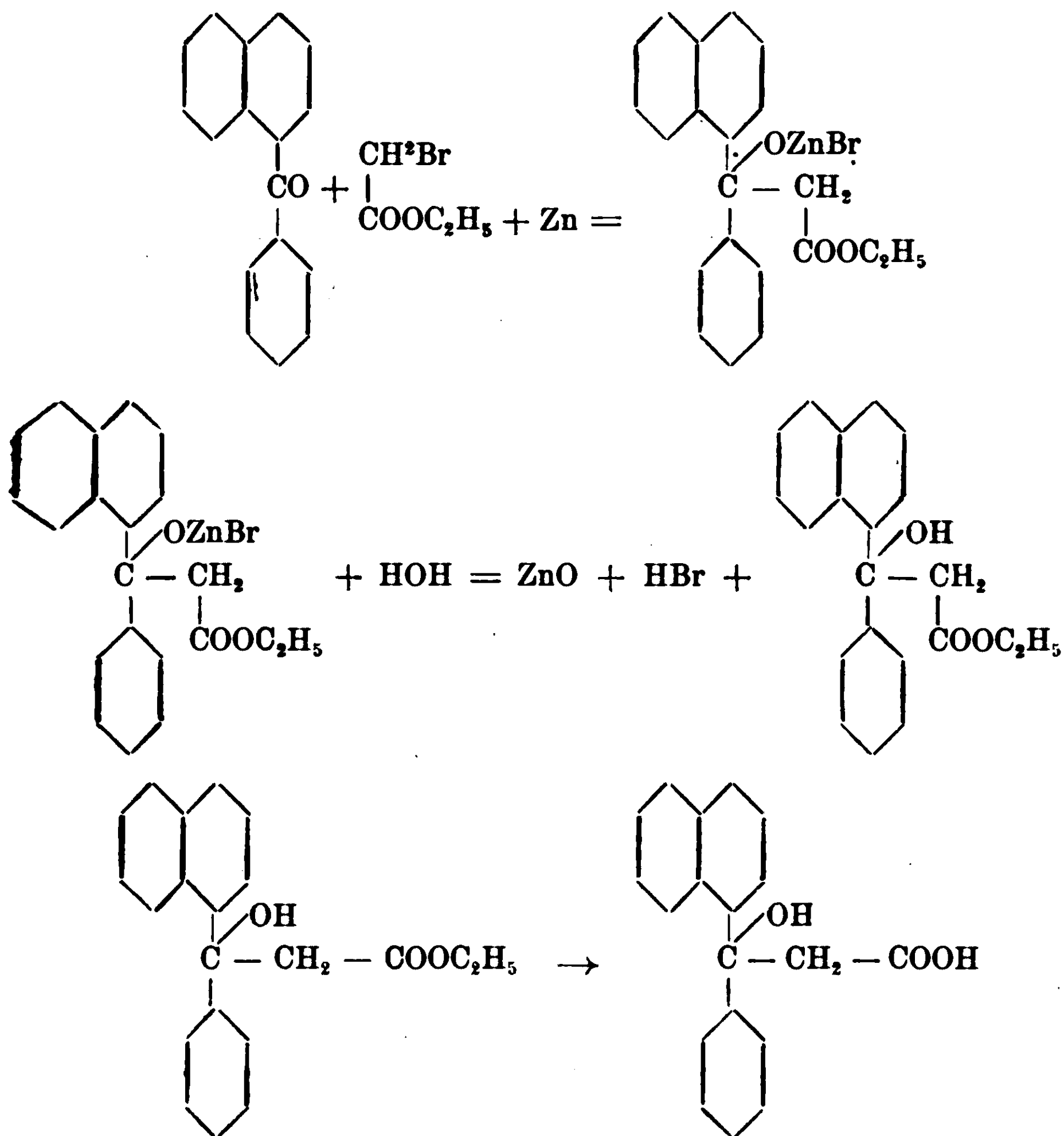
(1) R. de Fazi, Gazz. Chim. Ital. (1915), *45*, a, 552.
(2) Heyl e Meyer, Ber. (1895), *28*, 2787.
Liebermann, Ber. (1898), *31*, 2095.
Stoermer e Voht. Ann. (1915), *409*, 37.
Stoermer e Laage, Ber. (1917), *50*, 981,
(3) Rupe, Steiger e Fiedler. Ber. (1914), *47*, 63.
(4) R. de Fazi, Gazz. Chim. Ital. (1916) *46*, a, 270.
(5) Rupe e Busolt, Ber. (1907) *40* 4538; Heyl e Meyer, loc. cit.
(6) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.; R. de Fazi - Gazz. Chim. Ital. (1916), *46*, a, 268.
Schroeter, Ber. (1904), *37*. 1091 (1907), e Ber. *40*, 1589,
Stoermer e Voht, Ann. (1915), *409*, 36.
Stoermer, Griuner e Laage (1917), *50*, 959.
(7) Gazz. Chim. Ital, (1915), *45*, b. 143.

Per azione del bromo butirrato di etile sul benzofenone, in presenza di polvere di zinco, ho ottenuto l'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico e quindi l'acido. Con una reazione simile ho fatto la sintesi dell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico.

Facendo reagire sull'α-naftil-fenil-chetone, il bromo-acetato di etile, in presenza di polvere di zinco. si ha il prodotto della reazione, che decomposto con acqua acidulata, dà l'etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico. Saponificando poi questo con idrato di potassio, disciolto in alcool metilico, si ottiene l'acido corrispondente:

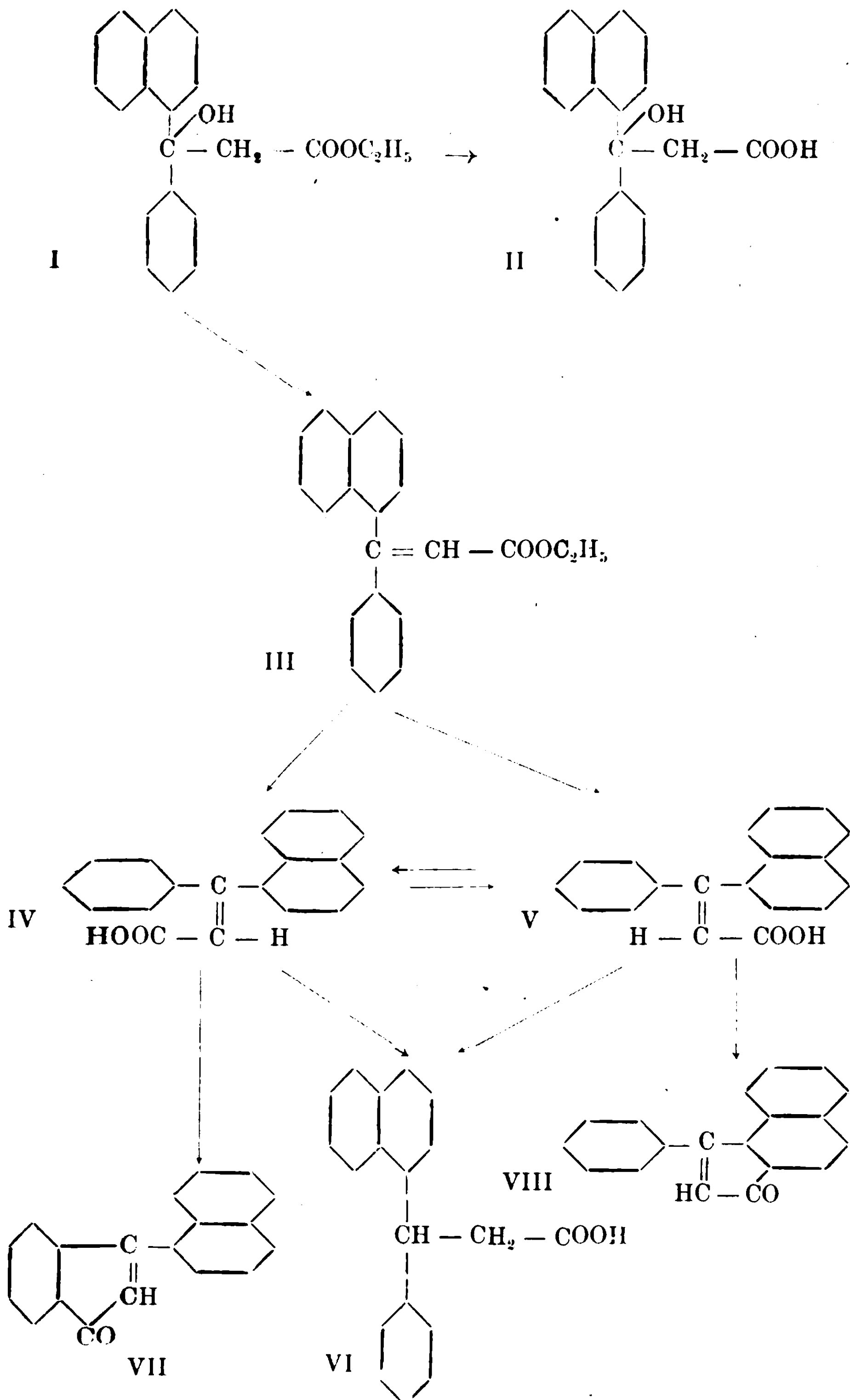
$$CO + \begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Zn = \begin{array}{l} \diagup OZnBr \\ C - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \diagup OZnBr \\ C - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOC_2H_5 \end{array} + HOH = ZnO + HBr + \begin{array}{l} \diagup OH \\ C - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \diagup OH \\ C - CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \diagup OH \\ C - CH_2 - COOH \end{array}$$

L'eliminazione di una molecola di acqua dall'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico per ottenere l'acido cinnamico corrispondente, avviene con

una certa difficoltà. Ho preferito perciò disidratare l'etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico, che saponificato dà molto più facilmente, e con ottimo rendimento, l'acido β-(α-naftil)-cinnamico.

Era mia intenzione di completare lo studio di questa serie di composti cercando di separare i due acidi (IV) e, (V) dal primo dei quali avrei potuto ottenere il β-(α-naftil)-indone (VII) e dall'altro (V) il composto (VIII); cioè il β-fenil-naftindone; e di ridurre i due acidi (IV e V) nell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-propionico (VI).

OH
C — CH$_2$ — COOC$_2$H$_5$
I
OH
C — CH$_2$ — COOH
II
C = CH — COOC$_2$H$_5$
III
C
HOOC — C — H
IV
C
H — C — COOH
V
C
CH
CO
VII
CH — CH$_2$ — COOH
VI
C
HC — CO
VIII

Però trovandomi ancora nell'impossibilità di continuare, per il momento, questo studio, mi limito a pubblicare i risultati ottenuti già prima dell'inizio della nostra guerra.

Questa sintesi dell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico e dell'acido β-(α-naftil)-cinnamico rende possibile quella di molti altri composti analoghi. Impiegando cioè l'α-bromo-propionato di etile, l'α-bromo-butirrato di etile o l'α-bromo valerianato di etile, sull'α-naftil-fenil-chetone si potrà ottenere, molto facilmente, l'acido α-metil-β-(α-naftil)-β-fenil-lattico (I) e l'acido-α-metil-β-(α-naftil)-cinnamico (IV); l'acido α-etil-β-(α-naftil) β-fenil-lattico (II) e l'acido α-etil-β-(α-naftil)-cinnamico (V); finalmente l'acido α-propil-β-(α-naftil)-β-fenil-lattico (III) e l'acido β-propil-β-α-(naftil)-cinnamico (VI):

I: $C_{10}H_7$—C(OH)(C_6H_5)—CH(CH_3)—COOH

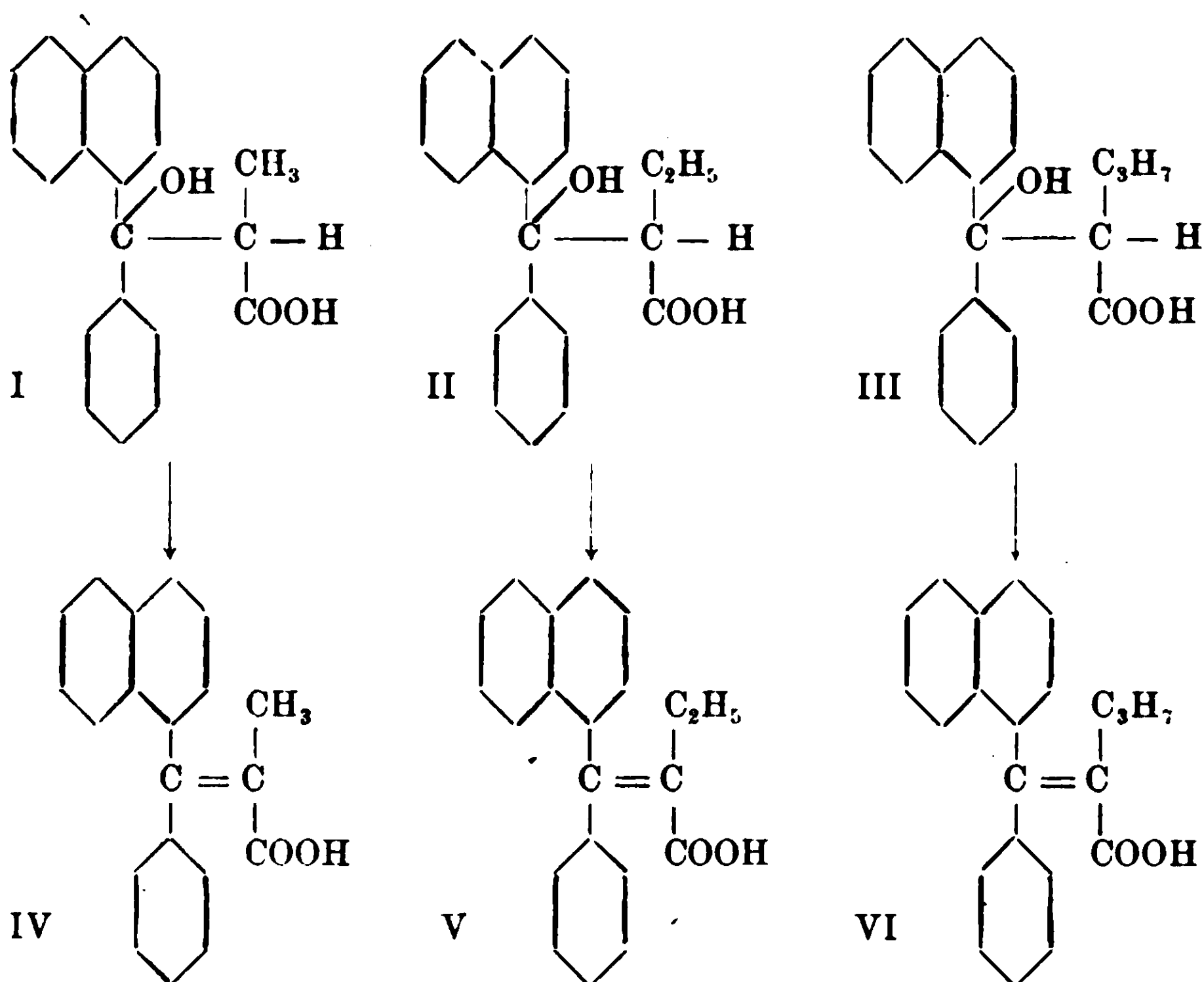
II: $C_{10}H_7$—C(OH)(C_6H_5)—CH(C_2H_5)—COOH

III: $C_{10}H_7$—C(OH)(C_6H_5)—CH(C_3H_7)—COOH

↓ ↓ ↓

IV: $C_{10}H_7$—C(C_6H_5)=C(CH_3)—COOH

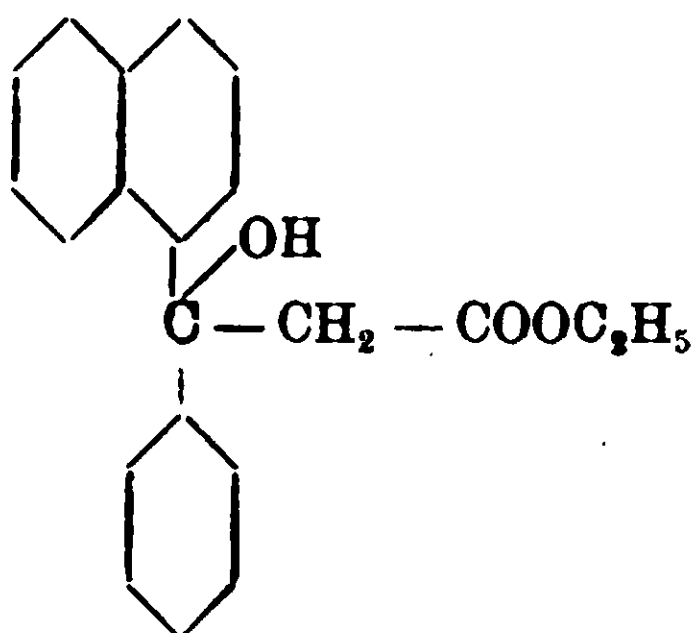
V: $C_{10}H_7$—C(C_6H_5)=C(C_2H_5)—COOH

VI: $C_{10}H_7$—C(C_6H_5)=C(C_3H_7)—COOH

E quindi tutti gli indoni corrispondenti.

Mi riservo perciò di continuare tale studio. anche per la sintesi dei naftil-indoni.

PARTE SPERIMENTALE

Etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico.

$$\underset{\text{(C}_{6}\text{H}_{5}\text{)}}{\overset{\text{(α-C}_{10}\text{H}_{7}\text{)}}{C}}(OH)-CH_2-COOC_2H_5$$

P. F. 95-96° P. M. 320

L'α-naftil-fenil-chetone si prepara nel modo seguente [1]:

Si fanno bollire, a ricadere, gr. 100 di naftalina e gr. 80 di cloruro di benzoile, in presenza di un catalizzatore (un piccolo pezzo di zinco o tracce di anidride fosforica) [2]. La reazione dura circa quattro ore.

Il prodotto ottenuto si distilla: si raccoglie la frazione che passa tra 380° e 415°. L'olio che si ottiene solidifica difficilmente. Si cristalliza invece, molto bene, dall'alcool. Dopo parecchi giorni si deposita in bei cristalli incolori, che fondono a 74-76°.

Si ottiene anche, ma in quantità minore, il β-naftil-fenil-chetone, che fonde a 82°, e che si può separare dall'α-naftil-fenil-chetone, precipitandolo, con l'acido picrico, dalla soluzione benzenica [3].

Gr. 20 di α-naftil-fenil-chetone e gr. 15 di bromo-acetato di etile si disciolgono in 50 cc. di benzolo (disseccato su Na) e si aggiungono poi 8 gr. di zinco in granuli. La reazione si fa a bagnomaria. Dopo pochi minuti tutta la soluzione entra in ebollizione e la rea-

[1] Grucarevic e Merz. - Ber. (1873), *6*, 1238.
[2] Leche, Ber. - (1913), *46*, 2664.
[3] Rousset, - Bull. (3), *15*, 71.

zione avviene con una certa vivacità. La soluzione da incolora diviene dapprina di colore giallo, poi di colore grigio scuro, quasi nerastro. Si fa bollire ancora per un'ora.

La reazione è così violenta che è bene adoperare un pallone a collo lungo della capacità di almeno 500 cc., con un buon refrigerante, altrimenti si corre il pericolo di perdere il prodotto.

Si decompone quindi con H_2SO_4 diluito e si lava bene con acqua.

Si separa la soluzione benzenica, si filtra e si distilla il solvente.

Rimane un olio colorato in arancio che si riprende con moltissimo alcool. Dopo parecchi giorni si depositano ciuffi di aghi riuniti a raggi. Sono cristalli biauchi e lucenti, di odore caratteristico che fondono così impuri a 84-90°. Ricristallizzati dall'alcool etilico si ottengono ciuffi di aghi, fini, leggeri e di colore bianco, che fondono a 95-96°.

La sostanza, disseccata a 60° e poi nel vuoto, su cloruro di calcio, si analizza:

Sostanza gr. 0,2104 CO^2 gr. 0,6056 H_2O gr. 0,1198

Donde %:

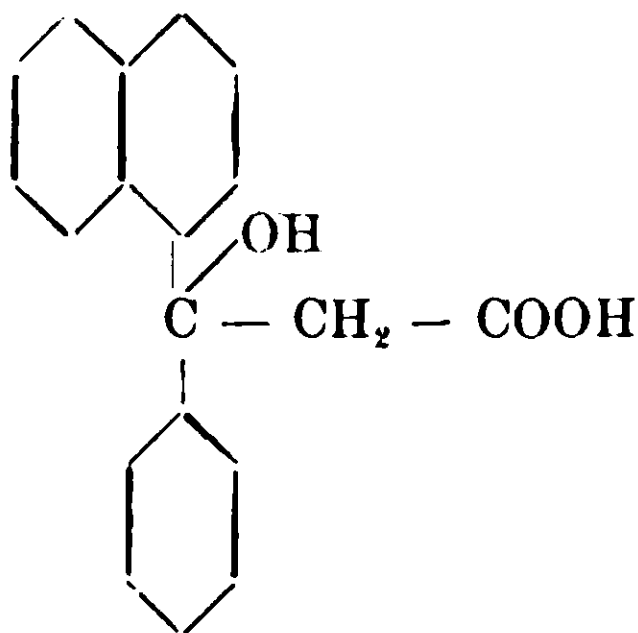
Calcolato per $C_{21}H_{20}O_3$: C 78,80; H 6,20.

Trovato: C 78,50; H 6,37.

L'etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico, così ottenuto, con acido solforico concentrato, si colora prima in verde, ma passa quasi immediatamente al rosso bruno.

Acido β-(-αoaftil)-β-fenil-lattico.

OH

C — CH_2 — COOH

P. F. 188-189° P. M. 292

Gr. 2 di etere etilico dell'acido β (α-naftil)-β-fenil-lattico, si disciolgono in 50 cc. di alcool metilico contenenti 5 gr. di idrato di potassio.

Si fa bollire a b. m., a ricadere, per circa due ore.

Si aggiunge poi acido cloridrico diluito fino a reazione leggermente alcalina. Si distilla poi l'alcool metilico; si raffredda, e dopo avere aggiunto 10 cc. di acqua si acidifica con acido cloridrico diluito. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi, che fondono, così impuri, a 183-185°.

Cristallizzata da una mescolanza di acqua ed alcool (1 : 2) si ottengono piccoli e fini aghi, lucenti, setacei, quasi bianchi, di odore particolare, che fondono a 188-189°. Ricristallizzata è completamente incolora.

Si dissecca a 100° e si analizza:

Sostanza gr. 0,1918 CO_2 gr. 0,5486 H_2O gr. 0,0994

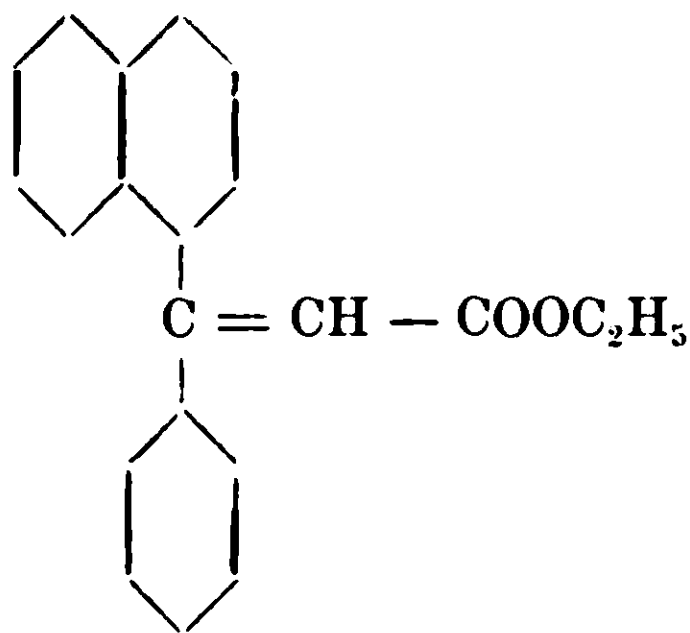
Donde %:

Calcolato per $C_{19}H_{16}O_3$: C 78.10; H 5,50.

Trovato: C 78,01; H 5,79.

L'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico, dà, a freddo, con acido solforico concentrato una fugace colorazione verde, che poi passa al rosso bruno.

Etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-cinnamico.

$$C = CH - COOC_2H_5$$

P. M. 302

Gr. 2 di etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico si disciolgono in 50 cc. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi circa gr. 5 di anidride fosforica.

Si fa bollire a bagnomaria per cinque ore. La soluzione da incolora diviene di colore giallo, poi giallo arancio. Distillato il solvente rimane una sostanza oleosa di colore giallo pallido, che anche dopo dieci giorni non cristallizza.

Si distilla a pressione ridotta. La frazione che passa a 278-281° (a 2 cm.) viene analizzata:

Sostanza gr. 0.1868 CO_2 gr. 0,5702 H_2O gr, 0,1025

Donde %:

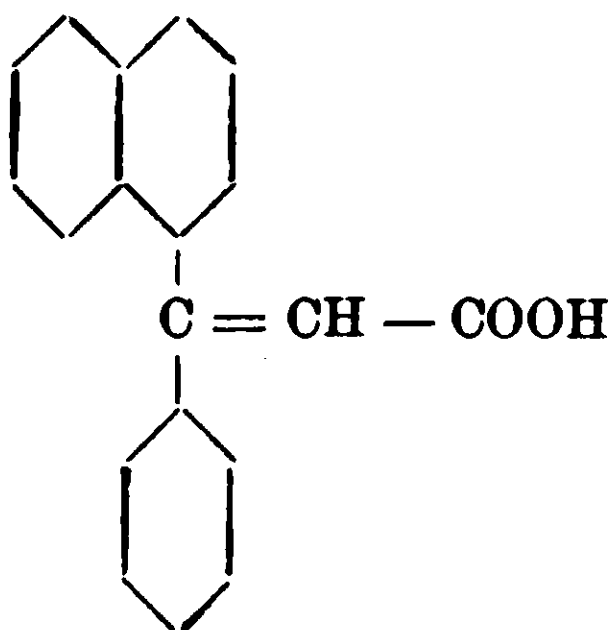
Calcolato per $C_{21}H_{18}O_2$: C 83,44 ; H 5,96.

Trovato: C 83,25 ; H 6,14.

Un poco di questo olio lasciato a se, dopo circa quattro mesi, fu trovato cristallizzato. Ricristallizzato dall'alcool si ottengono aghi lucenti, che fondono a 69-71°, ma che non ho potuto analizzare perchè in quantità troppo piccola, perciò dò con molta riserva tale punto di fusione, perchè potrebbe anche non appartenere all'etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-cinnamico.

Anche questo composto, dà con àcido solforico concentrato, una fugace colorazione verde, che passa poi quasi immediatamente al rosso bruno.

Acido β-(α-naftil)-cinnamico.

C = CH — COOH

P. F. 219-220° P. M. 274

Gr. 2 di etere etilico dell'acido β-(α-naftil)-cinnamico, si disciolgono in 100 cc. di alcool metilico, contenente gr. 30 di idrato di potassio. Si fa bollire per dieci ore. La soluzione dal colore giallo passa al colore arancio. Si aggiunge acido cloridrico diluito fino a che la soluzione è ancora un po' alcalina. Si distilla poi l'alcool metilico, si raffredda e si estrae con etere. La soluzione acquosa si lascia a bagnomaria fino a scacciare via l'etere che tiene disciolto. Si raffredda e si acidifica. Precipita allora una sostanza di colore bianco.

E' un composto molto solubile in alcool etilico. Da una mescolanza di acqua ed alcool (1 : 1) si ottengono fini aghi bianchi, che

fondono a 219-220°. Cristallizza anche molto bene dall'acqua, in aghi fini, bianchi e setacei, aventi lo stesso punto di fusione.

La sostanza disseccata a 100° si analizza:

Sostanza gr. 0,1490 CO_2 gr. 0,4528 H_2O gr. 0,0722

Donde %:

Calcolato per $C_{19}H_{14}O_2$: C 83,20; H 5,10.

Trovato: C 82,88; H 5,42.

L'acido β-α-(naftil)-cinnamico così ottenuto dà una fugace colorazione verde smeraldo: poi si discioglie colorando la soluzione in rosso bruno, con fluorescenza verde. Per aggiunta di acqua, la soluzione diviene di colore giallo e precipita una sostanza, che molto probabilmente è l'indone corrispondente.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

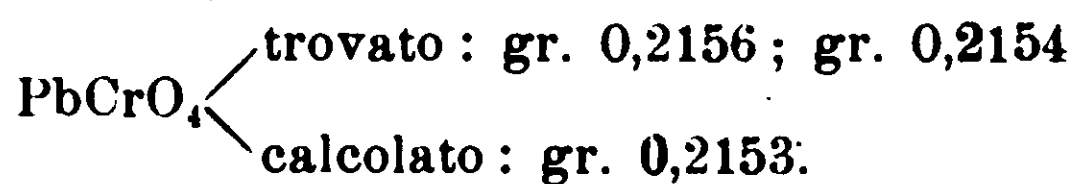
Nuovo metodo di determinazione quantitativa del cromo.

Nota di A. TERNI e P. MALAGUTI.

In un precedente lavoro [1] fu studiata, sotto il rispetto analitico, l'ossidazione dei sàli cromici ad acido cromico con biossido di piombo ed acido nitrico, e fu dimostrato che questa reazione, per la sua grande sensibilità e per la rapidità e facilità con cui si produce, può trovare utile impiego nella ricerca qualitativa del cromo. Lo studio di questa reazione è stato da noi ora ripreso, nell'intento di stabilire se l'ossidazione dei sali cromici, nelle condizioni suddette, è quantitativa, e se convenientemente eseguita, può essere impiegata anche nella determinazione del cromo. La grande sensibilità della reazione, apparsa sin dalle prime ricerche, ci dava affidamento di ottenere risultati positivi, e le nostre esperienze hanno pienamente confermato tale previsione.

(1) A. Terni. Osservazioni sulla ricerca qualitativa del Cromo. Gazz. Ch. It., 1913, II, 63.

Mantenendo per alcuni minuti all'ebollizione, in presenza di biossido di piombo, la soluzione di un sale cromico acida per acido nitrico, il liquido si colora in giallo per la formazione di cromato di piombo che rimane disciolto nell'eccesso di acido: avendo neutralizzato la soluzione nitrica con idrato sodico e acidificato con acido acetico, abbiamo precipitato il cromato di piombo, che, pesato, è risultato corrispondente alla quantità di sale cromico contenuto nella soluzione primitiva. L'esperienza è stata eseguita sopra il sale cromico ottenuto dalla riduzione con alcool di una soluzione N/10 di bicromato potassico: avendo operato sopra 20 cm^3 di questa, abbiamo ottenuto i seguenti risultati:

$PbCrO_4$ trovato: gr. 0,2156; gr. 0,2154
$PbCrO_4$ calcolato: gr. 0,2153.

Si può così concludere che l'ossidazione dei sali cromici con biossido di piombo in presenza di acido nitrico è quantitativa.

Per la determinazione dell'acido cromico che si forma nella reazione abbiamo pensato di adottare il metodo iodometrico, poichè, lasciando da parte i metodi ponderali, esso è certamente, tra i volumetrici, uno dei più esatti e nello stesso tempo dei più semplici da eseguirsi per la facilità con cui si preparano le relative soluzioni titolate. Sull'applicazione di questo metodo dobbiamo, però, fare una osservazione. Esso come è noto, viene praticato, generalmente, in presenza di acido cloridrico, mentre l'impiego di questo acido non è consentito, nel nostro caso, per la presenza di nitrati nel liquido da titolare. Ora noi abbiamo potuto provare che è possibile sostituire all'acido cloridrico l'acido nitrico, purchè privo di acido nitroso, senza che l'esattezza del metodo venga per nulla diminuita: e precisamente, le nostre esperienze ci hanno dimostrato che l'acido nitrico di densità 1,2 (30 % circa) sottoposto all'ebollizione per pochi minuti, al fine di liberarlo dell'acido nitroso che può contenere, si presta benissimo per la iodometria. Infatti, eseguendo due titolazioni sopra volumi uguali di una soluzione N/10 di bicromato potassico, prima con acido cloridrico e poi con acido nitrico, è occorso esattamente lo stesso volume di soluzione di tiosolfato sodico. Abbiamo

inoltre potuto dimostrare, con opportune esperienze, che la presenza del piombo non ha alcuna influenza sulla titolazione.

Quanto abbiamo esposto ci permette dunque di proporre la nostra reazione come metodo quantitativo per la determinazione del cromo: metodo che descriveremo brevemente nei suoi particolari, pensando di far cosa non del tutto priva di interesse.

La soluzione contenente il sale cromico, trattata con cm³ 20 di acido nitrico concentrato (d. 1,4) e gr. 1 circa di biossido di piombo, viene mantenuta all'ebollizione in un bicchiere della capacità di circa 200 cm³ coperto con un vetro da orologio, fino a ridurne il volume a pochi centimetri cubi. Lo svolgimento di ossigeno, che si produce per azione dell'acido nitrico sul biossido di piombo, rende regolare l'ebollizione e permette di concentrare il liquido alla fiamma diretta e ridurlo a non più di 4 o 5 cm³ senza tema di sussulti violenti e delle conseguenti perdite. Si diluisce quindi con 40-50 cm³ di acqua, si aggiunge una soluzione di idrato sodico concentrata (25-30 %) in quantità sufficiente a ridisciogliere il cromato di piombo che dapprima precipita, e, dopo aver portato ad incipiente ebollizione, si filtra in un matraccio conico da un litro, lavando 5-6 volte sul filtro il residuo con acqua bollente, resa leggermente alcalina con l'aggiunta di idrato sodico. Il trattamento con soda è reso necessario dal fatto che il cromato di piombo tende a separarsi dal liquido non troppo acido, mentre rimane facilmente in soluzione quando il mezzo è alcalino.

Si porta quindi il liquido filtrato al volume di 150-200 cm³, si aggiunge acido nitrico di densità 1,2, assolutamente privo di acido nitroso [1], fino a ridisciogliere quasi completamente il precipitato di cromato di piombo dapprima formatosi, e, quando non resta che un lieve intorbidamento, si aggiungono ancora 25 cm³ dello stesso acido nitrico [2]. Si tratta dipoi la soluzione acida con 5-10 cm³ di

[1] È opportuno eseguire sopra l'acido nitrico una prova in bianco, diluendone 25 cm³ con 200 di acqua e aggiungendo ioduro potassico e salda d'amido: entro mezz'ora non si deve ottenere colorazione sensibile.

[2] Spesso, e specialmente quando il cromo è presente in grande quantità, tale intorbidamento persiste perchè, come abbiamo accennato più indietro, il cromato di piombo si scioglie difficilmente in acido nitrico diluito. L'ioduro potassico riduce, però, anche il cromato che rimane indisciolto: l'aggiunta di questo, infatti, rende il liquido perfettamente limpido.

ioduro potassico al 10 % e si titola lo iodio messo in libertà con una soluzione di tiosolfato sodico contenente gr. 25 circa di sale per litro, della quale si determina il titolo, secondo le norme ben note, con una soluzione N/10 di bicromato potassico, in presenza di 25 cm^3 dello stesso acido nitrico di densità 1,2.

L'aggiunta di ioduro potassico produce un precipitato di ioduro di piombo, il quale si ridiscioglie immediatamente con separazione di iodio: qualora però l'ioduro potassico fosse in grande eccesso, il precipitato persisterebbe rendendo difficile, se non impossibile, eseguire la titolazione. Si dovrà perciò aggiungere l'ioduro a poco a poco agitando, finchè si osserva che l'ioduro di piombo si ridiscioglie soltanto con una certa difficoltà.

Con numerose determinazioni di cromo nell'allume cromico, abbiamo controllato l'esattezza del processo descritto. Quantunque il sale fosse ben cristallizzato e avesse tutta l'apparenza di un prodotto puro, per avere la certezza assoluta di operare sopra una sostanza di composizione costante, in modo da avere risultati confrontabili, abbiamo preparato una soluzione contenente per litro gr. 9,5873 di sale, eseguendo le determinazioni sopra volumi esattamente misurati di questa.

Soluzione (gr. 9,5873 per litro)	Allume cromico	Tiosolfato (gr. 0,00175 di Cr per cm^3)	Cr. %
cm^3 50	gr. 0,47936	cm^3 28,6	10,44
» 25	» 0,23968	» 14,35	10,48
» 25	» 0,23968	» 14,35	10,48
» 25	» 0,23968	» 14,25	10,41
» 25	» 0,23968	» 14,35	10,48

Calc. per $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$: Cr 10,43 %.

Nella medesima soluzione è stato inoltre determinato il cromo con analisi ponderali:

Soluzione	Allume	Cr_2O_3	Cr %
cm^3 100	gr. 0,95873	gr. 0,1476	10,54
» 50	» 0,47936	» 0,0739	10,55

I risultati leggermente superiori ottenuti nelle analisi ponderali dipendono dal fatto che il sesquiossido di cromo calcinato, come giustamente osserva anche il Treadwell [1], e come noi stessi abbiamo constatato, contiene sempre quantità dimostrabili di cromato alcalino.

Per togliere il dubbio che queste differenze, per quanto minime, possono far nascere, riporteremo un altra esperienza, che presenta il vantaggio di avere in sè stessa un sicuro controllo, senza che sia necessario ricorrere ad analisi ponderali.

20 cm³ di soluzione N/10 di bicromato potassico sono stati ridotti con alcool, e quindi sottoposti al trattamento descritto. La quantità di tiosolfato occorsa per titolare l'acido cromico formatosi è risultata esattamente uguale a quella corrispondente ad un volume uguale della soluzione primitiva:

Tiosolfato corrisp. a 20 cm³ di bicromato N/10	cm³	19,9
Trovato	»	19,9
	»	19,9

Il processo è stato studiato anche in presenza di ferro, di manganese e di alluminio, nei quali casi il procedimento non cambia. L'idrato sodico, che si aggiunge dopo avvenuta l'ossidazione, precipita il ferro e il manganese come idrati, che vengono eliminati per filtrazione assieme all'eccesso di biossido di piombo, e tiene in soluzione l'alluminio come alluminato sodico, il quale non turba affatto la titolazione. Nel caso della presenza di ferro e di manganese è necessario lavare più a lungo il residuo sul filtro, altrimenti si possono ottenere risultati troppo bassi. Le determinazioni di cromo, in presenza di questi elementi, sono state fatte aggiungendo alla soluzione di allume cromico, dell'allume ferrico, del solfato manganoso e del nitrato di alluminio: la percentuale di cromo nell'allume è risultata sempre la medesima.

% di Cromo nell'allume	in presenza di Fe:	10,48: 10,44; 10,48
	» » » Mn:	10,43; 10,41
	» » » Al:	10,41; 10.44

[1] Treadwell. Chim. An. (ed. It.) II, 87.

Oltre ad essere esatto, il processo descritto è semplice e rapido, non richiedendo la sua esecuzione più di due ore di lavoro: possiamo perciò concludere che esso possiede tutti i requisiti di un buon metodo analitico.

L'applicazione di questo metodo alia determinazione del cromo negli acciai formerà l'argomento di una prossima nota.

Bologna. — Laboratorio di Chimica docimastica della R. Scuola di applicazione.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLIX - VOLUME XLIX - 1919

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLIX

PARTE SECONDA

FASCICOLO I. e II.

(Pubblicato il 15 Settembre 1919).

Giua M. — Lo sviluppo dell'atomismo . . . Pag. 1

Oliveri Mandalà E. — Sopra un triazoturo di cromo . . . . „ 43

Bargellini G. — Sul 1-2-3-triossi-flavone. Contributo alla conoscenza della costituzione della Scutellareina . . . . „ 47

Bargellini G. e **Peratoner E.** — Sul 1-3-2'-triossi-flavonolo. Ricerche per la sintesi della Datiscetina . . . . „ 64

Bellucci I. — Composti del nichel monovalente. — Nota II. . . . . „ 70

FASCICOLO III. e IV.

(Pubblicato il 10 Novembre 1919).

Ciamician G. e **Ravenna C.** — Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali . . „ 83

Oddo B. — Sulla cellulosa e le nitrocellulose: Potere assorbente per i gas e costituzione . „ 127

Oddo B. — Su una nitroacetilcellulosa . . . Pag. 140
Giua M. — Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. VIII. Azione della fenilidrazina sul trinitro-p-xilene e sugli eteri del trinitro-m-cresolo . . . . „ 146
Giua M. e **Cherchi F.** — Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. IX. Sul comportamento del trinitroanisolo . . . . „ 152
Giua M. — Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. X. Sulla nitrazione del timolo . . „ 158
Giua M. — Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. XI. Azione dell'idrato di idrazina sopra i nitrocomposti aromatici. . . . „ 166
Oliveri-Mandalà E. — Calore di ionizzazione e costituzione chimica. . . . . . . „ 176
Bellucci I. — Fluosali del manganese trivalente „ 180
Bellucci I. e **Chiucini A.** — I sali complessi interni in analitica quantitativa. Nota I. . . „ 187
Rolla L. e **Belladen G.** — Sui complessi nitroso-nitrici del Tallio . . . . „ 217

FASCICOLO V. e VI.

(Pubblicato il 24 Gennaio 1920).

Cusmano G. — Sui principi ipotensivi del « Viscum album » . . . . „ 225
Cusmano G. — Azione farmacologica Chetocineolo . . . . Pag. 228
Bellucci I. e **Grassi L.** — Su una fluo-apatite del Lazio notevolmente ceritica . . . . . „ 232
Giua M. — Osservazioni sul guano della Sardegna . . . . „ 246

De Fazi R. — Sintesi degli acidi naftil-lattici e naftil-cinnamici. Acido β-(β-naftil)-β-fenil-lattico. Nota II. . . . . Pag. 250

De Fazi R. — Studi intorno agli indoni. β-Fenil-Indone e difenil-truxoni. Nota III. . . . . „ 253

Giua M. e **Cherchi F.** — I composti molecolari organici. Nota III. . . . . , . . . „ 264

Bellucci I. — Composti del nichel monovalente. Nota III. . . . . „ 285

Bellucci I. — Un reattivo sensibilissimo del cobalto . . . . „ 294

Spica P. — Sul solfuro di etile 2. 2' - biclorurato. . . . . „ 299

Ravenna C. e **Businelli G.** — Sulla trasformazione dell'asparagina e del malato ammonico nel dipeptide dell'acido aspartico. . . . „ 303

Velardi G. — Sulla determinazione di cianuri, cianati e bromuri simultaneamente presenti. „ 317

Bernardi A. — Combinazioni metalliche della glicocolla e della asparagina. Nota II. . . . „ 318

Strurniolo G. e **Bellinzoni G.** — Sulla difenilcianarsina. . . . . „ 326

De Luise L. — Sulla presenza del litio nei sali delle fumarole vesuviane . , . . „ 328

Paternò E. — Azione dello zincoetile sull'acetale biclorurato . . . . „ 330

Paternò E. — Sull'aldeide biclorurata. . . . „ 331

Paternò E. — Sull'acetale triclorurato e sulla formazione del clorale. . . . . . . „ 335

Paternò E. — Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale. . . . . . . „ 337

Paternò E. Azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata. . . . . . . „ 344

Paternò E. — Ricerche sull'aldeide biclorurata. „ 348

Paternò E. e **Amato D.** — Sintesi dell'aldeide crotonica . . . . Pag. 351
Paternò E. — Considerazioni sopra gli acidi della serie acrilica . . . . „ 354
Paternò E. e **Manuelli C.** — Esperienze crioscopiche con gli acetilderivati degli eteri tartrici. „ 365
Paternò E. — Determinazione del fluoro nelle sostanze organiche. . . . . „ 371
Paternò E. e **Mazzucchelli A.** — Sui fenomeni che accompagnano il miscuglio dei liquidi . „ 372
Paternò E. — Sull'ossigeno tetravalente e sopra una nuova classe di composti dell'ossonio . „ 375
Paternò E. — Origini e sviluppo della crioscopia „ 381

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Lo sviluppo dell'atomismo.

Nota I. di M. GIUA.

1. I primordi dell'atomismo. — 2. I precursori dell'atomismo in Grecia. — 3. La dottrina degli elemcati: Anassagora ed Empedocle. — 4. Il sistema atomistico: Leucippo e Democrito. — 5. Platone ed Aristotele. — 6. L'atomismo di Epicuro. 7. L'atomistica nel poema di Lucrezio. — 8. L'atomistica nel Medio-evo. — 9. L'atomismo arabo.

È ormai tradizionale per gli storici della chimica il cominciare lo studio dell'atomismo da J. Dalton (1808); con questo scienziato, si dice, si inizia il vero periodo scientifico dell'atomismo in quanto egli introduce nella chimica il principio della determinazione della composizione dei composti basandosi sul concetto di peso atomico. Lo stesso E. v. Meyer, a riguardo dell'opera di Dalton, così si esprime (1): « ...Non si contentò del risultato importante ottenuto con le sue ricerche, ma cercò di dare una spiegazione della regolarità dei rapporti da lui scoperti. A tale scopo si servì dell'ipotesi atomica; e cioè dell'ammissione, non nuova per sè stessa, che le sostanze constano di particelle fisiche non divisibili ulteriormente, gli atomi. Questa ipotesi dava una spiegazione soddisfacente di quei fatti compresi nella legge delle proporzioni multiple, poichè bastava

(1) Storia della chimica. Ediz. ital. p. 209, Milano 1915.

che i numeri relativi fossero sostituiti con quelli assoluti . . . Sulla base solida di questa ipotesi, Dalton stabilì, la teoria atomica, espressa nella sua essenza, nei due principii seguenti:

1. — Ogni elemento consiste di atomi omogenei, il cui peso è invariabile.

2. — I composti chimici si formano per unione degli atomi di diversi elementi, secondo rapporti numerici semplici.

Le speculazioni sugli atomi stessi che Dalton per semplicità suppose di forma sferica, come l'ipotesi che essi non siano in contatto diretto fra di loro, ma separati da una sfera di calore, hanno una importanza del tutto subordinata di fronte ai principi citati e non hanno esercitata nessuna influenza sullo sviluppo della teoria atomica ».

Questa restrizione, che ordinariamente si suole porre nello studio dell'atomismo, non è affatto avvalorata dall'importanza stessa che la teoria fondamentale ha assunto nel campo delle scienze fisico-chimiche. Il ridurre l'atomismo, nella chimica contemporanea, alle sole leggi delie proporzioni costauti e multiple è un errore, su cui è bene insistere dovutamente. Per la chimica si risolve in una *diminutio capitis,* perchè il eontenuto teorico di una dottrina, che costituisce la base di qualsiasi ragionamento, viene ridotto all'enunciato di due leggi empiriche.

L'atomismo, anche per le chimica, è qualcosa di diverso da queste due regole empiriche, per quanto importanti esse siano, e va studiato completamente nel suo sviluppo storico. Il passaggio del concetto d'atomo dalla speculazione filosofica alle scienze sperimentali costituisce un fatto di così grande importanza da permettere di chiarire il contenuto teorico della scienza che ci interessa, la chimica.

Ed è quello che vedremo, sia pure rapidamente nelle pagine seguenti. Ma un'altra tendenza, pure invalsa fra i maggiori storici, delle scienze, bisogna correggere, oggi che gli studi storici numerosi e le fonti accertate hanno chiarita la storia dei primi tempi della speculazione filosofica. Generalmente si vuole accomunare il concetto di atomo a quello di elemento, come se ne l'antichità — sopratutto tra i maggiori filosofi greci — non vi fossero anti-atomisti partigiani della idea degli elementi primordiali. Aristotile per esempio. Si parla della teoria atomica e della dottrina degli elementi come se i concetti di atomo e di elemento fossero una ed identica cosa.

Storicamente non è possibile riunire questi due concetti, che vanno nettamente distinti, tanto vero che il primo grande chimico atomista, Roberto Boyle, ha combattuto l'idea dei quattro elementi aristotelici mentre questa critica non si trova espressa in modo così evidente dai chimici alchimistici ed jatrochimici che lo precedettero.

Dopo questi brevi cenni entreremo a parlare della dottrina atomistica quale è venuta sviluppandosi dal campo della pura speculazione a quello della scienza chimica. Avremo così occasione di rilevare come interessante sia per il chimico e per il cultore delle scienze naturali in genere, la conoscenza dell'atomistica sorta dalla pura speculazione filosofica e posta, dai suoi primi cultori indiani, greci e latini. a base della teoria generale della conoscenza. In questa prima Nota fermeremo la nostra attenzione sullo sviluppo dell'atomismo fino al periodo arabo; in una seconda nota spingeremo la nostra analisi fino al periodo di Lavoisier.

1. — I primordi dell'atomismo.

Circa le origini della concezione atomica, come puro portato della speculazione sulla essenza delle cose, i dati sono ancora controversi. Alcuni vorrebbero risalire fino alla prima civiltà cinese; ma non è affatto certo che i cinesi abbiano professato una vera dottrina atomica. Dato il grado di cultura a cui giunse, nella prima êra della civiltà, la Cina, è probabile che la dottrina degli elementi sia stata posta a fondamento delle speculazioni metafisiche sull'essenza del mondo. Molto estese furono le conoscenze di chimica pratica dei cinesi.

Secondo Mabilleau [1] la ricerca delle origini dell'atomismo nelle Cina, nella Fenicia, nella Persia e nello stesso Egitto è completamente priva di interesse, perchè questi popoli non hanno avuto una vera e propria filosofia e non possono avere generato direttamente nessuna dottrina che poi è fiorità in Grecia [2].

(1) Leopold Mabilleau: Hist. ire de la Philosophie atomistique. Paris, 1895.

(2) G. Milhaud così si esprime: « L'Oriente ha trasmesso ai greci un insieme di conoscenze pratiche che hano potuto servire di fondamento alla scienza di questi, ma essa è prettamente greca » Leçon sur les origines de la science greqne, pag. 152. Paris, 1893.

L'India solo ha saputo sviluppare una serie di concezioni razionali che meritano il nome di sistemi, creando una fisica ed una metafisica indipendenti, se non separate, dai dogmi religiosi.

Riguardo all'atomismo indiano il Mabilleau, alla cui esposizione fermiamo ora la nostra attenzione, è giunto alle seguenti conclusioni:

a) Ogni studio del materialismo antico deve cominciare con un esame critico delle dottrine indiane;

b) La riduzione di tutte le sostanze materiali ad un numero definito e ristretto degli clementi primari rimonta alla più alta antichità nella letteratura religiosa dell'India.

c) L'atomismo è stato nell'India non solo la prima, ma la più costante e quasi l'unica forma della filosofia della natura. La più antica e principale delle sètte indiane che abbiano professato l'atomismo è stata chiamata *Vaiseshita,* dalla parola sanscrita *visesha,* che significa individualità, differenza. A proposito di questa sètta Mabilleau, seguendo il testo del Colebrocke [1] così si esprime: « La fonte principale di questa filosofia è il testo conosciuto col nome di Soutra di Kanada. Secondo Kanada gli oggetti sensibili od oggetti di prova si possono raggruppare in sei classi: sostanza, qualità, azione, comunità, proprietà e aggregazione o relazione intima, che hanno qualche analogia con le categorie di Aristotile e di Kant. Vi sono nove specie di sostanze di cui cinque materiali o sensibili e quattro immateriali.

Le prime sono: 1° la terra che oltre alle proprietà comuni alle altre sostanze ha per caratteristica l'odore; 2° l'acqua; 3° la luce; 4° l'aria; 5° l'etere (akasa) che ha per proprietà il suono. Le altre quattro sostanze sono: il tempo e il luogo, l'anima e la coscienza. Ogni sostanza materiale è costituita di atomi, ma vi sono tante specie di atomi quante sono le sostanze elementari [2]. Secondo Kanada l'atomo è semplice perchè la materia non si può dividere all'infinito. « Se ogni corpo fosse composto di un numero infinito di parti — egli dice — non vi sarebbe nessuna differenza fra un grano di mo-

(1) Saggi sulla filosofia degli indiani nei « Transactions of the Asiatic Society » (1823-27).

(2) Questo concetto, si noterà subito, si differenzia dall'atomismo di alcuni pensatori greci, ma è in una certa relazione con quello scientifico moderno.

starda e una montagna, fra un moscerino e un elefante, perchè l'infinito è eguale all'infinito », Kanada stabilisce che la conoscenza dell'atomo non è il prodotto della percezione diretta, ma del ragionamento. Non solo esiste un elemento, l'etere, che è completamente impercettibile come *substratum* e la cui esistenza è indotta dal fenomeno col quale si manifesta, ma un atomo qualunque, sia di terra o di acqua, è per sè stesso inaccessibile ai sensi. L'elemento primo, che costituisce la materia, non ha estensione, è indivisibile ed impenetrabile: due elementi primarii danno origine ad una prima coppia, che gode della proprietà dell'estensione: ai raggruppamenti complicati degli atomi corrispondono i composti di ordine superiore.

Questa teoria di Kanada è stata combattuta nei *Soutra* dal sistema *Sankhya* (¹). La tradizione, ivi è detto, e la ragione convengono nell'asserire che la materia è un prodotto; ora è un assioma noto che ciò che è prodotto è periturо: quindi gli atomi non sono eterni. Di più essendo prodotti non possono essere nemmeno senza parti, cioè infinitamente piccoli. Nel sistema Sankhya nel quale si ammette l'esistenza degli elementi, si considera l'etere come la sostanza fondamentale delle cose, immedesimandolo quasi col concetto ancora più generale di spazialità.

2. — I precursori dell'atomismo in Grecia.

L'atomismo greco, come è facile intuirlo, ha un contenuto puramente speculativo, per quanto sotto qualche aspetto esso abbia subito l'influsso del pitagorismo, vale a dire di conoscenze pratiche. Ma non si può considerare l'atomismo greco come un sistema filosofico per sè stante, isolato dalla filosofia pre-socratica che ha dato una serie numerosa di pensatori fecondi.

Quando Leucippo e Democrito fondano il sistema atomistico il pensiero greco è già maturo; fioriscono così tre scuole filosofiche, la jonica, con Talete, Anassimede e Anassimandro, la pitagorica e la eleatica con Senofonte e Parmenide. L'atomismo si svolge in base

(¹) P. Martinetti. Il sistema Sankhya: Studio sulla filosofia indiana. Torino, Lattes, 1897.

a conoscenze oramai ben acquisite sullo filosofia della natura e in certi punti si sviluppa come negazione di alcuni principii affermati dai filosofi dei tre periodi accennati. Sotto alcuni aspetti l'atomismo si presenta come il contrario dell'eleatismo; questo sviluppo filosofico greco si può considerare come nascente dalla lotta dei due principi, che formeranno l'oggetto anche della filosofia posteriore, quello del continuo e del discontinuo. Ciò vale almeno fino a Socrate, perchè con questo pensatore la speculazione assume un contenuto diverso da quello materialistico o naturalistico dei primi filosofi [1].

Noi passeremo brevemente in rassegna l'opera di questi primi pensatori, che se hanno importanza per la storia delle dottrine filosofiche in generale, per la storia dell'atomismo debbono solo essere ricordati come precursori di concetti fondamentali o assimilati o negati dal sistema di Leucippo e Democrito. Seguiremo la nostra esposizione fondandomi sull'opera classica di Paul Tannery [2].

La scuola jonica incomincia con Talete di Mileto il quale nei Filosofumena [3] è considerato come il primo che abbia iniziato la filosofia naturale. Secondo Talete « l'acqua è il principio e la fine di

(1) Cfr. Sullo sviluppo della filosofia socratica: Ch. Bérnard. La philos. ancienne, Prem. partie, pag. 110, Paris, 1885. — Antonio Labriola. Socrate, seconda ediz. Laterza, 1909. — E. Bodrero a questo riguardo così si esprime: « Con Socrate incomincia una nuova filosofia, la quale conviene sia considerata con tutt'altri criteri da quelli di cui si fa uso per il periodo anteriore e per il successivo. Nella storia dei presocratici abbiam veduto fin qui le origini e il sorgere delle scuole; Talete ed Anassimandro, Pitagora e Senofane. appaiono i fondatori: per Eraclito ed Anassimene si passa ai rappresentanti dei sistemi più complessi, quale Diogene Appolloniate, Parmenido, Anassagora, Democrito; mentre Zenone d'Elea, Melisso ed Empedocle specialmente mirano alla unificazione assoluta di tutti i fenomeni sotto un aspetto filosofico, e i sofisti segnano la fine di questo modo di pensare. Ogni periodo della storia del pensiero si connette con legami intrinseci ed estrinseci, a quelli che lo precedono ed a quelli che lo seguono, ma tale è il distacco tra quelli che son chiamati precursori di Socrate e Socrate stesso, che non è possibile farne una sola categoria, nella partizione storica. La filosofia dell'antica Grecia ha uno sviluppo compiuto e raccolto come la scolastica del Medio Evo e, come questa, forma a dirittura un periodo a sè, in cui di precursori non è il caso di parlare se non per una ragione cronologica od estrinseca. (Eraclito, pag. 16. Torino, 1910).

(2) Pour l'Histoire de la Science Hellène. De Thalès a Empedocle, Paris, 1887.

(3) Cfr. P. Tannery. Op. cit., pag. 76.

ogni cosa, perchè congelandosi o al contrario evaporizzandosi, essa costituisce ogni cosa. L'universo sovrasta l'acqua; di qui i terremoti, i turbini dei venti e il movimento degli astri ».

Il Mabilleau [1] partendo dalla concezione di Talete secondo la quale si riannoda la diversità dei fenomeni ad una sostanza unica costituente ogni cosa con la varietà delle combinazioni, stabilisce con ciò un confronto con l'atomismo di Leucippo e di Democrito. Anche Prout, nei tempi moderni, quando ha voluto fondare la teoria dell'unità della materia, ha ammesso una sostanza fondamentale, l'idrogeno. Il Mabilleau vede in ciò non solo una somiglianza, ma un dato di grande valore per la concezione di Talete. Il che è certamente esagerato. E' ovvio che qualsiasi concezione, che si basi sul concetto monistico del mondo e sulla unità della materia, deve per forza considerare un *quid* che stia a base di ogni esistenza materiale. Talete è infantile nell'ammettere che l'acqua, per il semplice fatto che l'umidità è un attributo della materia, sia l'origine di ogni cosa. Tanto vero che Anassimene, pur fondandosi sul concetto della esistenza di una sostanza unica, primordiale, che serve di materia comune ai corpi ed è la causa di ogni fenomeno, ammette l'aria, la quale è illimitata nell'estensione, ma non in qualità. Anassimene ha indicato esplicitamente che ogni cosa si fa per rarefazione e condensazione; cosi i corpi semplici formano quelli composti. La concezione di Anassimene è indicata da Teofrasto [2] nel modo seguente: « Anassimene figlio di Euristrato, di Mileto, che fu amico di Anassimandro, riconosce, egli pure, come il suo maestro, per *substratum* una sola natura indefinita; ma, invece di lasciarla indeterminata come Anassimandro, egli la determina dicendo che è l'aria. Essa differisce da una sostanza all'altra, per il grado di dilatazione o di condensazione; così, diventando più sottile, essa forma il fuoco; condensandosi, al contrario forma il vento, poi la nube e infine l'acqua, la terra e le pietre; le altre cose provengono delle precedenti ».

Il contributo di Anassimandro alla dottrina jonica è forse più limitato di quello di Anassimene. E' ancora controversa la questione se egli sia predecessore o posteriore a quest'ultimo; forse sono con-

(1) Op. cit., pag. 63.
(2) Tradnz. di P. Tannery: op. cit., pag. 164.

emporanei, come può far pensare l'accenno di Teofrasto che abbiamo or ora riportato. Anassimandro ammette l'infinito e la sostanza prima. Nei Philosophumena si dice [1]: « Talete ebbe per uditore Anassimandro, figlio di Prussiade, di Mileto. Egli stabilisce l'indefinito per principio degli esseri, dal quale si sarebbero formati i cieli e i mondi; esso è eterno ed abbraccia tutti i mondi. Egli parla del tempo come determinato per la generarazione, l'esistenza e la distruzione. Così egli ha detto che l'indefinito è il principio e l'elemento degli esseri ed è lui che, per il primo, ha adoperato questa parola di principio: egli ha aggiunto che il movimento, ove si producono i cieli, è eterno. La terra è isolata e resta fissa causa dell'eguaglianza nella distanza dai lati; la sua forma è arrotondata circolarmente e simile a quella di una assise di colonna, vi sono due facce piane opposte sopra una delle quali noi ci troviamo ».

Questi tre filosofi della Scuola di Mileto stabiliscono in definitiva l'idea della materia prima e quindi vanno ricordati come precursori di principii che acquisteranno una grande importanza, con l'ulteriore progredire delle conoscenze sui fenomeni naturali, fino ad Aristotile. Da questa Scuola deriva la concezione « ilozoista » che attribuisce alla materia prima il potere di produrre spontaneamente l'estensione (forma) e la vita. Ma in questa Scuola si debbono scorgere i primi tentativi per una esplicazione chiara e sana dei fenomeni naturali la quale poi starà alla base del materialismo vero e proprio, che si riallaccia ad ogni conoscenza scientifica [2].

La Scuola pitagorica, che segue immediatamente dopo quella jonica, non ha grande importanza per la storia dell'atomismo. Nel dato fondamentale della loro dottrina, che il numero sia il principio delle cose, principio d' ordine e di armonia, noi dobbiamo vedere una conquista del pensiero greco, per la conoscenza scientifica in generale. Ma l'atomismo non potrebbe essere comparato al pitagoricismo che per questa riduzione all'unità. Fatto questo che si può comprendere facilmente, poichè i pitagorici hanno assorbito nella loro dottrina la fisica jonica [3].

[1] Tradu. di Tannery: oper. cit., pag. 114.

[2] Cfr. Lange — Geschichte der Materialismus. vol. 1 e l'opera recente di E. Troilo: Idee ed ideali del positivismo, Roma 1910.

[3] Cfr. G. Milhaud: Les philosophes geomètres de la Grèce — Platon et ses predecesseurs, pag. 121, Paris. 1900.

Restando alla testimonianza di Aristotile, la dottrina pitagorica ha ammesso dieci elementi appaiati cioè:

1. Il limitato e l'illimitato.
2. L'impari e il pari.
3. L'unità e la molteplicità.
4. La destra e la sinistra.
5. Il maschile e femminile.
6. Il riposo e il movimento.
7. La linea retta e la linea curva.
8. La luce e l'oscurità.
9. Il bene e il male.
10. Il quadrato e il rettangolo.

Con la scuola eleatica noi vediamo il problema della conoscenza sulla natura delle cose porsi su basi veramente concettuali e logiche. Senofane è il primo filosofo razionalista le cui speculazioni hanno rischiarato il dominio dello spirito sulla natura. « La scienza precedente — scrive il Bodrero (1) — s'era limitata ad interpretare il sensibile; Senofane assurge a quella del trascendentale. La materia non è ciò che l'uomo sente e gli Dei non sono quelli che l'uomo crede, dunque l'uomo è libero di chiamare le cose come meglio gli talenta, dunque aboliti gli Dei antropomorfi, l'uomo si trova in un mondo popolato di varie larve informi: ma allora che cosa è tutto ciò che è? Opinione, risponde Senofane: Con gli Dei l'uomo è infelice perchè non sa nulla.

« L'interpretazione razionale, non misurando ancora la lacuna morale che era lasciata dalla soppressione degli Dei non vede più che se stessa nei destini umani: in luogo delle divinità, è dato all'uomo il dominio assoluto su tutto il mondo, in luogo della fede è data la scienza, ma la prima scienza che raccoglie in sè la materia o la forza, sente il bisogno, se ben confusamente, di ripiegarsi nella coscienza, ed i mortali, lasciati soli in conspetto dei tutto debbono in sè stessi e colle sole energie della loro ragione rendersi conto di quanto li circonda ».

Senofane ha tolto dal Pitagoricismo il concetto ché l'unità è il principio dell'essere. Continuatore di Senofane è Parmenide di

(1) Eraclito ecc. pag. 14.

Elea ([1]) il quale considera due elementi, il fuoco e la terra; egli, nella sua teoria della conoscenza, fa una distinzione fra due ordini di conoscenze umane, quelle che cadono sotto l'osservazione diretta e quelle che si fondano sui concetti intelligibili ([2]). Nei Philosophumena è scritto che Parmenide « suppone l'universo uno, eterno, sferico; ma d'altronde non allontanandosi dall'opinione comune, riconosce come principio dell'universo il fuoco e la terra, questa come materia, quella come causa e come agente. Egli dice che il mondo deve perire, senza dire come. Egli ha detto pure che l'universo è eterno, non generato ,sferico e senza differenze, che non vi è in lui il vuoto, che è immobile e limitato » ([3]). L'importanza dell'opera di Senofane e di Parmenide nella filosofia naturale eleatica non è però completamente evidente, perchè nessuno di questi due pensatori ha lasciato alla storia della scienza concetti fondamentali sui quali si sia fondata l'ulteriore indagine della ricerca scientifica. E che dire di Melisso e Zenone? Abbandoniamo, per il momento, questo periodo della filosofia eleatica e fermiamoci a considerare brevemente l'opera di un altro grande pensatore, Eraclito di Efeso. In questo pensatore noi troviamo tutti gli elementi che sono stati ammessi da Talete a Senofane ed uno nuovo, che accresce enormemente il campo della filosofia della natura, quello del *movimento*. Fino ad Eraclito la filosofia greca della natura, per opera degli jonici, pitagorici ed eleati, stabilisce nettamente due elementi: la *sostanza primitiva* e *l'esistenza particolare*. Il terzo elemento, quello del movimento deriva dal fatto, affermato da Eraclito, che nulla è permanente nel mondo. Dalla filosofia jonica egli trae l'ammissione del *fuoco etereo* o fuoco primitivo, che è l'anima del mondo.

« Eraclito — scrive il Bodrero ([4]) — è l'uomo rappresentativo della sua stirpe, del suo tempo... Non costruisce ancora un sistema compiuto, come tenterà Empedocle, ma non è più alla semplicità dei sistemi dei suoi predecessori, mentre mantiene la tradizione dello

([1]) Cfr. Tannery: op. cit., pag. 218 — Il Tannery dice che Parmenide non è nè il continnatore, nè il discepolo di Senofane; ammette. però che Parmenide abbia conosciuto l'opera di Senofane.

([2]) Cfr. Milhaud: op. cit., pag. 125.

([3]) Tradnz. Tannery: op. cit., pag. 240.

([4]) Op. cit., pag. 38.

stile sentenzioso dei sette savi i quali avevano rappresentato una tendenza puramente morale, senza alcun carattere di trattazione rigorosamente filosofica » In altra parte del nostro studio considereremo Eraclito come un precursore dell'evoluzionismo, perchè il concetto del divenire dell'Efesio ha un contenuto tutt'affato moderno. Basandoci sulle affermazioni di Diogene Laerzio diremo col Tannery (1) che Eraclito ha determinato la sostanza primordiale sotto l'aspetto del fuoco, al quale però ammette un carattere divino ed intelligente, considerandolo come la materia meno corporea, ossia più sottile. Il divenire perpetuo delle cose diventa così una conseguenza di questa sostanza primordiale. E qui possiamo terminare questa rapida corsa fra i precursori dell'atomismo greco. I due pensatori che indipendentemente dal sistema atomistico di Leucippo e Democrito, svilupperanno la teoria degli elementi, sono Anassagora ed Empedocle, che meritano una trattazione a parte, come si può bene immaginare da ciò che si è detto all'inizio di questo studio. Non si può confondere la dottrina degli elementi con quella atomistica; entrambe queste teorie si sono sviluppate come portato ulteriore del pensiero naturalistico greco delle tre scuole accennate. E queste due teorie si sono mantenute indipendenti per molti secoli, fino, si può dire, ai tempo di R. Boyle. Col trionfo dell'Aristotelismo e col suo predominio lungo tutto il Medio Evo, la dottrina degli elementi di Empedocle resterà a fondamento delle scienze fisiche e chimiche; spetterà a Lavoisier da una parte ed a Dalton dall'altta parte il compito di unificare nella scienza chimica queste due dottrine, facendo dell'atomismo la teoria basilare per lo studio degli elementi chimici e delle leggi che regolano la combinazione di questi ultimi, i cardini attorno ai quali dovrà perennemente girare l'indagine ed il sapere chimico. Compito non lieve, questo, al cui assolvimento hanno cooperato ardite menti speculative e ricercatori accurati e sistematici; per il qual fatto, ad ogni periodo dell'atomismo, dobbiamo porci il problema storico, quello della ricerca dei precursori. Perchè l'essenza storica dell'atomismo nella scienza è questa: di non mai disperdersi lungo il corso del tempo e di rinascere sempre, dopo qualche periodo di assopimento, con l'eterna giovinezza che distingue i principii vitali della scienza.

(1) Op. cit., pag. 169.

3. — La dottrina degli elementi: Anassagora ed Empedocle.

La dottrina degli elementi, quale è venuta sviluppandosi nella filosofia naturalistica greca dopo il periodo jonico ed eleatico non si può scindere dalia teoria generale della conoscenza. Gli elementi primi delle cose non hanno certo lo stesso contenuto degli elementi chimici moderni, perchè quelli spesso non si riferivano che alle qualità della materia o allo stato fisico di questa, mentre questi hanno una esistenza affatto indipendente dagli stati fisici nei quali si presentano ordinariamente ed hanno per *substratum* un peso definito. Noi però non tralasceremo l'esame del sorgere della dottrina degli elementi nel primo periodo della filosofia greca, sia perchè storicamente esso ci permette di interpetrare in modo adeguato l'ulteriore progredire delle conoscenze scientifiche, sia perchè l'attributo di qualità che a detti elementi appartiene si conserva ancora oggi nella concezione chimica degli elementi.

Se ci poniamo il problema della conoscenza della materia in sè stessa, come realtà indipendente dall'idea o dalla volizione del nostro intelletto, possiamo creare due teorie completamente indipendenti, la prima è quella della esistenza di una materia unica, le cui svariate trasformazioni noi possiamo interpretare in base alla esistenza di qualità prime — e ciò che il pensiero greco, fino al periodo eleatico pone alla base della conoscenza dei fenomeni naturali; la seconda è quella della esistenza di un numero infinito di elementi quante sono le sostanze conosciute o i vari aspetti che la materia può assumere — il principilo da cui muove Anassagora di Clazomene, uno dei pensatori più profondi ed elevati che sia fiorito nell'antica Grecia. Anassagora, che è un geometra, ammette l'invisibilità della materia all'infinito, ammissione questa che riapparirà nel periodo moderno con Renato Cartesio, come sviluppo naturale del concetto vero dell'infinito, nel senso vero delle matematiche. Il pensiero di Anassagora non lo si può comprendere che, sotto molti aspetti, come antitetico della tradizione jonica ed eleatica l'idea di una materia unica, ma comincia con lo scindere questa dallo spirito e dal movimento, negando il contenuto della concezione eraclitea. La materia è in riposo.

Posto questo principio, poichè non può negare il movimento in sè e per sè, eome attributo della materia, Anassagora giunge logicamente ad ammettere un principio intelligente che egli chiama Nous, libero da ogni miscela; esso è per principio il più puro e il più sottile ed anche infinito ([1]). Uno dei frammenti di Anassagora ci spiega chiaramentie tutti gli attributi di questa entità ([2]). « Solo il Nous è infinito, agendo per sè stesso, senza mescolanza con nessun altra cosa; esso esiste per sè, isolato. Perchè, se non esistesse per sè, ma mescolato a qualche altra cosa esso entrerebbe in tutte le cose, mescolato a queste, essendovi nel tutto una parte del tutto, come ho già detto; e questa mescolanza gli impedirebbe di azionare ogni cosa, come invece può fare, essendo per sè isotato. Di tutte le cose è quella che è più sottile e più pura; essa possiede completa conoscenza di tutto e la sua forza è grandissima. Tutti gli esseri animati, grandi e piccoli sono azionati dal Nous ». A ben comprendere l'importanza di questa ammissione del filosofo di Clazoneme è necessario, come afferma il Tannery ([3]), studiare nel suo sviluppo la dottrina cosmogonica di Anassagora. Il monismo dei primi jonici ha condotto attraverso Eraclito, alla negazione del problema posto per la prima volta da Anassimandro, quello di spiegare l'insieme dei fenomeni naturali per mezzo di un fenomeno generale, quello più appariscente; questo fenomeno è quello della rivoluzione diurna. Contrariamente alle ammissioni di Eraclito, Parmenide stabilisce il principio dell'immobilità dell'universo. Anassagora, riprendendo il problema di Anassimandro, stabilisce che l'infinito è immobile, ma il movimento non è inerente alla materia. Qui interviene il Nous. L'universo di Anassagora è illimitato; come abbiamo detto, questo pensatore introduce il concetto della divisibilità all'infinito della materia, la quale ultima risulta formata da una mescolanza di elementi pure infiniti ([4]).

Questi elementi si debbono probabilmente riferire alle qualità fisiche della stessa materia e non agli atomi, contrariamente all'am-

([1]) Il Milhaud (Les philos. geom. de la Grèce, pag 148) ravvicina il Nous di Anassagora allo spirito, essendo quello un dato immateriale, lontano dalle proprietà ordinarie della materia.

([2]) Trad. Tannery in Op. cit., pag. 302

([3]) Op. cit., pag. 280.

([4]) Cfr. lo studio di A. Mieli: « La teoria di Anassagora e la Chimica moderna » in Isis, voi. I, pag. 370 (1913).

missione di Leucippo e Democrito. Anassagora afferma infatti che per concentrazione delle qualità, come l'umido, il secco, il caldo, il freddo, il luminoso, l'oscuro, si formi da una parte la terra e dall'altra l'etere.

Questa concezione della cosmologia di Anassagora, che ha avuto poi influenza sullo sviluppo del sistema di Platone (1), ci permette di comprendere meglio la dottrina di Empedocle degli elementi. Con ciò non si vuole affermare che il sistema cosmogonico di Empedocle porti a compiutezza le idee ammesse da Anassagora. Per quanto questa veduta sia molto diffusa, non è da credere che fra le idee di Anassagora e di Empedocle esista una perfetta continuità. Anassagora è un geometra e per tal fatto egli pone alcuni lati della sua concezione cosmogonica in modo tale che solo nella modernità, sopratutto con Descartes, riacquisteranno grande vitalità. In Empedocle manca ogni contenuto geometrico e la sua dottrina, fortemente poetica, è, appunto per questo, priva di originalità. Egli ammette l'esistenza di quattro elementi fondamentali, ossia l'acqua, l'aria, il fuoco e la terra, irriducibili fra di loro; ma questi elementi appartengono già ai filosofi del primo periodo jonico. Infatti Talete ammette l'acqua, Anassimene l'aria, Eraclito il fuoco, Fenecite la terra. Il concetto, affermato chiaramente da Empedocle, che la materia, nelle sue svariate forme, derivi dai rapporti in cui entrano i quattro elementi appartiene come abbiamo visto ai periodi precedenti della filosofia cosmologica greca. A questa idea della combinazione è affine quella della dissociazione. Oltre alle quattro sostanze cennate, Empedocle ne ammette due altre, cioè l'amore e l'odio, che hanno un carattere astratto. Queste due forze agiscono come moventi aggreganti o disgreganti. E' questa senza dubbio la parte più vitale del sistema di Empedocle, essendosi conservata anche nella scienza fisica moderna, specialmente nella interpretazione o, meglio, rappresentazione dei fenomeni elettrici e magnetici. Un passaggio di Teofrasto (2) ci permette di stabilire nettamente la concezione naturalistica di Empedocle: « Empedocle di Agrigento, poco dopo Anassagora, emulò Parmenide, avvicinandosi a lui, ma ancor più ai pitagorici. Egli pone i quattro elementi corporei, il fuoco, l'aria, l'acqua e la terra, come eterni,

(1) Cfr. Tanuery; Op. cit. pag. 292 - Trad. Tannery op. cit. pag. 321.

(2) Fra questi quattro elementi assume importanza il fuoco. Cfr. Bodrero: Il principio fondamentale del sistema di Empedocle pag. 84, Roma, 1905.

ammettendo che la combinazione e la separazione ne facciano variare la quautità in più o in meno; inoltre vi sono per muoverli due principii propriamente detti, l'Amore e l'Odio, perchè gli elementi dovranno subire un movimento alternato, di combinazione per mezzo dell'amore, di separazione per mezzo dell'odio. Così, secondo lui vi sarebbero sei principi in quanto attribuisce all'Amore e all'Odio, in qualche parte, il potere efficiente e in altre parti pone questi fra i quattro elementi ».

4. — Il sistema atomistico: Leucippo e Democrito.

Come abbiamo già detto la dottrina degli atomisti appare quando la scienza greca ha già creato i capisaldi della così detta filosofia della natura.

I filosofi ionici, i pitagorici e gli eleati hanno posto le basi della speculazione sulla natura delle cose; Empedocle sta pure per stabilire che ogni cosa risulta formata dalla combinazione di quattro elementi, l'acqua, l'aria, la terra e il fuoco; abbiamo visto come lo sviluppo dell'idea di questi elementi fondamentali sia venuto a mano a mano compiendosi da Talete ad Empedocle.

In Leucippo e Democrito troviamo accomunate al concetto di atomo tutte le qualità che Parmenide attribuisce all'essere cioè che esso è uno, eterno, increato, continuo, impermeabile, pieno, esteso. La dottrina atomistica si fonda su quattro postulati fondamentali:

1° L'esistenza del vuoto.
2° La pluralità dell'essere.
3° Il potere di combinazione.
4° L'esistenza del movimento.

I primi due postulati derivano dalla scuola degli eleati, il terzo dai pitagorici e il quarto da Eraclito.

Tutto quello che si può stabilire di positivo e di concreto su sistema atomistico deriva da fonti secondarie, sopratutto dai testi dei filosofi posteriori a Teofrasto ed Aristostele [1].

[1] Per l'esposizione del sistema atomistico di Leucippo e Democrito non essendo a noi pervenuti scritti di questi filosofi, bisogna ricorrere a documenti di seconda mano. Molto importanti sono alcune opere di Aristotele per quanto

Leucippo (495 av. Cr.) viene considerato il fondatore dell'atomismo; sulla sua vita nulla è a noi pervenuto. Si conosce solo che egli è stato maestro di Democrito e discepolo di Parmenide. Come patria di Leucippo si indica ora Abdera, ora Melisso, ora Elea ([1]) è più probabile che Leucippo sia nato ad Abdera.

Democrito (470-357 a. Cr.) di Abdera, passò parte della sua vita in lunghi viaggi, che accrebbero certamente le sue conoscenze sulla filosofia orientale.

Democrito fu un eminente matematico ([2]) e filosofo, come si può rilevare da un passo tramandatoci da Clemente di Alessandria: « Di tutti gli uomini del mio tempo — afferma lo stesso Democrito — io sono colui che ha visitato maggior numero di paesi, esplorato le regioni più lontane, inteso il maggior numero di scienziati e nessuno mi ha sorpassato nell'arte di combinare geometricamente le linee e di fare delle dimostrazioni, neppure quelli egiziani chiamati Arpenonapti (geometri pratici), presso i quali, straniero, ho vissuto per cinque anni ».

La sua opera principale è il *Diakosmos.* L'opera più completa sulla vita, gli scritti e la dottrina di Democrito, citata anche dallo

---

l'esposizione sia speso critica e in alcuni punti dubbiosa. Tra queste opere sono da ricordare:

Fisica:	Libro	I,	Capo	2	- Indicazione sulla forma degli atomi.
	»	I.	»	3	- Sulla divisibilità all'infinito.
	»	I,	»	5	- Sulle differenze di posizione degli atomi.
Metafisica:	»	I.	»	3	- La necessità, nell'atomismo.
	»	I.	»	4	- Sulla non eguaglianza degli atomi.
	»	VII.	»	13	- Individualità degli atomi.
	»	XII,	»	2	- Gli atomi nello spazio.
	»	XII,	»	6	- Sul movimento perpetuo.
De Coelo:	»	I,	»	7	- Sulla semplicità degli atomi.
De generatione et corruptione:	Libro	I.	Capo	2	- Esplicazione fisica del mondo secondo gli atomisti.
	»	I,	»	7	- Semplicità degli atomi.
	»	I.	»	8	- Sui principi dell'atomismo.

([1]) Cfr. Zeller: La philos. des Greque, trad. Boutroux, vol. II, pag. 279, Paris, 1882.

([2]) Sul valore di Democrito come geometra cfr. l'opera di G. Loria: Le scienze esatte dell'antica Grecia, seconda ediz., pag. 65, Milano, 1914.

Zeller, è stata scritta da Mullach nel 1843 ([1]). Il sistema democriteo è eminentemente materialista ed in ciò consiste il suo grande valore scientifico. Noi ci fermeremo soltanto sui punti essenziali di questo sistema, dato il carattere del nostro lavoro. Per la storia della Chimica, come per quella delle scienze fisico-chimiche in generale, l'importanza della dottrina democritea consiste nel lato metafisico del problema atomistico, lato, che ancora si conserva nella scienza moderna, non potendosi finora provare sperimentalmente l'esistenza materiale dell'atomo.

Nella dottrina di Democrito non si trova accenno veruno sulla natura delle combinazioni fra sostanze diverse; questa parte dell'atomismo è tutt'affatto moderna, non trovandosi menzione fra le diverse sostanze. Il concetto di combinazione era allora legato a quello di trasformazione, vale a dire alla parte meramente qualitativa del problema. Non deve quindi meravigliare se Democrito trasporta nell'atomo tutti gli attributi che gli eleati hanno assegnato all'essere ([2]). Per Democrito tutti gli atomi sono simili fra di loro, indivisibili, non comprimibili, senza principio nè fine ([3]). Tuttavia posto a base della costituzione della materia questo concetto degli atomi innumerevoli, poichè la materia si presenta ai nostri sensi sotto varie specie e forme — e Democrito considera come reale solo tutto ciò che cade sotto i nostri sensi — è necessario ammettere una diversità fra gli atomi. E' così che Democrito parlava della grandezza, della forma

([1]) Democriti Abderitae operum fragmenta. Berlino. 1843.

([2]) Cfr. Zeller: op. cit., pag 289.

([3]) Zeller basandosi naturalmente sull'autorità di Aristotele, così definisce la proprietà degli atomi di Democrito: « Gli atomi sono senza principio nè fine, perchè gli elementi primari delle cose non possono derivare da un altro elemento e niente può terminare col nulla. Essi sono assolutamente pieni e per conseguenza indivisibili, perchè una divisione e una molteplicità non sono possibili che là dove l'essere o il pieno è separato dal non essere o dal vuoto: niente può penetrare in un corpo privo di ogni interstizio vuoto e separarne le parti. Per la stessa ragione gli atomi non subiscono verun cambiamento riguardo al loro stato interno e alla loro costituzione. Infine gli atomi, riguardo alla sostanza, sono assolutamente semplici e simili fra loro. Perchè, da un lato, la loro azione reciproca non è, secondo Democrito, possibile che a questa condizione, dall'altra parte, ogni differenza è una conseguenza del non essere, così come Parmenide l'aveva già mostrato ».

e della pesantezza degli atomi [1]. Secondo lo Zeller [2] nel sistema di Democrito si ammette che gli atomi, essendo pesanti, debbono avere lo stesso peso specifico, derivando la differenza nella pesantezza dalle differenze nella loro grandezza. Questo passaggio che nasconde una confusione fra la massa e il peso d'un corpo non è ben certo e comunque si può interpretare col fatto che gli atomi derivino tutti dalla stessa materia prima, assumendo un peso diverso a seconda della forma e della grandezza. Sotto questo punto di vista dobbiamo riferirci alla osservazione di Filopane [3] che Democrito consideri più piccoli gli atòmi sferici, perchè a parità di massa occupano lo spazio più piccolo.

Uno dei caratteri essenziali del sistema atomistico di Leucippo e Democrito consiste nell'ammissione dell'esistenza del vuoto. Fra gli atomi, come in tutte le cose, esiste il vuoto; i corpi, risultando dalla unione di vari atomi — i quali possono in alcuni casi anche toccarsi direttamente — contengono il vuoto a causa degli interstizi che debbono esistere fra un atomo e l'altro. Il concetto della discontinuità della materia è affermato nettamente da Democrito.

Il potere di combinazione e di trasformaztone delle cose risiede neg i atomi; una cosa si forma per l'unione di questi ultimi, come perisce per la loro separazione. E poichè gli atomi stessi sono dotati di movimento, anche le cose si muovono. Per tal modo il sistema atomistico poggia sul principio della relazione di causalità [4]. Nel loro movimento gli atomi si urtano e da questa azione risulta un fenomeno puramente meccanico. Secondo Aristotile gli atomisti attribuiscono al caso il movimento degli atomi, di qui il carattere poco scientifico del loro sistema, ma, come ha ben messo in rilievo la

[1] « La teoria atomistica afferma che non solo vi deve essere un numero infinito di atomi, ma che vi debbono essere differenze infinite nella loro forma ». Gli atomi, debbono inoltre, secondo gii atomisti, distinguersi fra di loro per la grandezza. Con la grandezza è ammessa immediatamente la pesantezza, perchè questa proprietà appartiene ai corpi come tali ». (Zeller, op. cit., pag. 293).

[2] Op. cit., pag. 296.

[3] Cfr. Mabilleau: op. cit., pag. 181.

[4] « Di tutti i fisici dell'antichità, Democrito appare come il più invincibilmente attaccato alla determinazione degli effetti dalle cause » (Milhaud: Les philosophes geometres de la Grece, pag. 153).

critica, del Milhaud, se noi non possiamo affermare con precisione questo lato del sistema, per la mancanza assoluta dei testi democritei, tuttavia dobbiamo escludere il finalismo a causa del carattere rigorosamente determinista della dottrina. Ma da che cosa deriva il movimento degli atomi? Possiamo ammettere senz'altro, con lo Zeller, che tale movimento derivi dalla stessa pesantezza, e che quindi il movimento primordiale sia dato dal moto verticale verso il basso? Questo punto è ancora assai dubbio.

Qualcuno ha voluto vedere nel sistema atomistico una negazione del dinamismo, perchè esso riduce qualsiasi fenomeno all'urto fra gli atomi, cioè ad un'azione puramente meccanica. Infatti Democrito ammette l'esistenza di un flusso, simile a quello luminoso, asserito nei tempi moderni da Newton per spiegare i fenomeni della propagazione della luce [1].

Resterebbe ora a parlare delle altre parti del sistema atomistico, cioè delle idee relative alla formazione del mondo [2] e alla sua

[1] Questo lato del sistema atomistico è messo in evidenza dallo Zeller (op. cit., pag. 299): « Leucippo e Democrito derivano dal contatto ogni azione e ogni passione; una cosa subisce l'azione di un'altra, quando alcune parti di quest'ultima penetrano negli interstizi vuoti della prima. Alessandro Afr. è ancora più preciso, a proposito delle emanazioni quando dice che Democrito come Empedocle, cercano di interpretare con questa teoria, l'attrazione esercitata dalla calamita. Democrito ammette che la calamita e il ferro erano formati di atomi simili, ma che in quelli della calamita esisteva una coesione minore; ora, come ciò che si rassomiglia cerca di unirsi e tutto si muove nel vuoto, le emanazioni della calamita penetrano nel ferro fecendone uscire una parte dei suoi atomi, i quali dal loro canto, cercano di unirsi alla calamita penetrando negli spazi vuoti ».

[2] Ecco come lo Zeller ricostruisce la cosmogonia di Democrito: « Quando il tutto si mise a ruotare per l'effetto dei movimenti contrari, i corpi spinti verso l'alto si disposero in cerchi ai limiti estremi del tutto, formando così attorno a questo una specie di involucro. Questo involucro si assottigliò a poco a poco, perchè il movimento attrae sempre alcune parti verso il centro, mentre da un'altra parte la massa del mondo in formazione aumenta continuamente per l'aggiunta di nuovi atomi. Le sostanze che si erano precipitate all'interno formarono la terra, quelle che montarono in alto formarono il cielo, il fuoco e l'aria. L'azione dei venti e l'influenza degli astri svilupparono dalla terra le parti più piccole, che si riunirono nelle profondità e formarono l'acqua. La terra si è così condensata in una massa solida, condensazione che ancora continua. A causa della sua massa e della sua densità sempre crescente, la terra si stabilì nel centro del mondo, mentre all'inizio, quando era piccola e

parte psicologica; ma tutto ciò esce dal limite imposto al nostro lavoro, epperò rimandiamo alla esposizione particolareggiata fatta dallo Zeller nella sua opera « Die Philosophie der Griechen » [1].

5. — Platone ed Aristotele.

Che il problema della conoscenza in Platone consista nell'idea pura ed astratta non significa che egli trascuri l'indagine dei fenomeni naturali e del mondo fenomenico. In realtà Platone attribuisce alla fisica una importanza secondaria nel suo sistema, ma pure dobbiamo riconoscere che in una delle sue opere fondamentali egli ha assimilato alcuni elementi della sana filosofia naturalistica greca. Quest'opera è il Timeo « Il Timeo — dice il Fraccaroli [2] — è la sintesi più comprensiva che sia mai stata tentata di tutto lo scibile e delle questioni fondamentali relative all'esser del mondo e all'esser nostro, nè mai mente umana ha abbracciato un campo più vasto, nè mai assurse a un simile volo. L'intelligibile e il sensibile, l'essere e il divenire, la fisica e la metafisica, la scienza e la religione, tutti gli elementi più disparati nel Timeo accordano in unanimità; che non è costante avvicinamento di aggregati, ma coordinamento organico e razionale ». Posta però la tesi fondamentale del sistema platonico non deve meravigliare se Platone definisce nello stesso Timeo lo studio della fisica « un passatempo moderato e serio per la vita ». Questo ha per noi, una importanza relativa. Per quanto Platone dall'idea scenda al fenomeno e dal cielo scenda alla terra e da Dio all'uomo, nel Timeo troviamo accennati molti caratteri della filosofia

---

leggera, essa si muoveva in tutti i sensi » (Zeller: op. cit., pag., 314). Questo passo é riferito anche dai Milhaud nella sua opera, già citata, sulle origini della scienza gr ca.

(1) Per quanto riguarda la filosofia del sistema atomistico si può consultare la traduzione francese (voi. II, pag. 279) di questa opera, fatta dal grande filosofo Emile Boutroux.

(2) Prolegomi alla traduzione del Timeo, pag. 43 — Torino 1906. Tale traduzione e i commenti numerosi di questo grande grecista ci serviranno per i nostri brevi cenni nella fisica platonica. Cfr. inoltre lo studio interessante di E. O. v. Lippmann: Chemisches und Physikalisches aus Platon in Journ. pr. Chemie, *76*, 513 (1907)

naturalistica anteriore che stanno a dimostrare la continuità di queste conoscenze e il loro passaggio anche nei sistemi che a prima vista sembrerebbe l'antitesi e la negazione. A fondamento della sua costruzione del mondo, Platone pone il dato elementare geometrico, ossia la figura più elementare dei corpi, il triangolo. Questa affermazione è in verità priva di grande importanza e per la scienza, come ben dice il Fraccaroli, fu sterile « più sterile assai di molte altre che pur erano destituite di ogni fondamento di verità ».

Qualcuno però ha voluto vedere in questa affermazione di Platone una vera affermazione atomistica, il primo sforzo dello spirito matematico per conoscere scientificamente la natura dei corpi. Affermando che i corpi risultano formati dall'accumulazione dei poliedri regolari ne risulta che ogni elemento è definito da un poliedro. Platone (¹) così si esprime: « Innanzi tutto, che fuoco, terra, acqua e aria..., siano corpi, è noto presumibilmente a chi che sia. Ma ogni forma di corpo dove avere anche solidità, e il solido alla sua volta è affatto necessario che sia limitato da superfici piane. Ora la superfice piana e rettilinea è costituita da triangoli, ed ogni triangolo ha principio da due altri aventi un angolo retto e due acuti ciascuno ».

Come si è detto i quattro elementi empedoclei si trovano nel *Timeo*, ma non nel senso della scuola eleatica, bensì come stati nei quali la materia si presenta (²). Contrariamente alla tesi della dottrina atomistica, Platone nega l'esistenza del vuoto (³); idea questa che si rafforzerà maggiormente nel sistema aristotelico.

(¹) Timeo — traduz. Fraccaroli, pag. 262.

(²) Il Fraccaroli così commenta un passaggio del Timeo: « Anche di qui si pare evidentemente che i quattro elementi non sono per Platone che quattro stati della materia, e che la materia si ascrive all'uno e all'altro di questi stati secondo che è capace ai ridursi ad esso. Per tal modo anche i metalli si riducono alla seconda specie dell'acqua Perchè ad alta temperatura si possono fondere, mentre alla prima appartengono quei corpi che sono liquidi alla temperatura normale. Questi stati poi non sono in sostanza altro che qualità... » (pag. 281, n. 2).

(³) Riportiamo anche su questo punto un commento di Fraccaroli « Platone nega il vuoto, cioè nega che il vuoto duri, non nega che si formi... Infatti essendo le quattro specie composte di solidi geometrici quando le une entrano nelle altre, di necessità lasciano degli interstizi vuoti, non aderendo tra loro esattamente le piramidi, poniamo e gli icosaedri. Dei vuoti pertanto si formano, ma dei vuoti precari; e appunto per la necessità di riempire questi

Il mondo ideale da cui promana quello fenomenico, principio questo ammesso da Platone, lo troviamo come dato fondamentale anche in Aristotele. Questi fu avversario dell'atomismo, ma nel suo sistema filosofico compaiono e si rafforzano anzi alcune concezioni dei filosoli pre-socratici.

Aristotele concepisce il mondo come un processo di sviluppo e a tale uopo assimila il concetto del divenire, che abbiamo visto svolto in Eraclito. e che egli trasporta anche nel campo degli esseri viventi, in modo tale da farlo apparire un vero precursore dell'evoluzionismo organico. La dottrina degli elementi di Empedocle viene poi accettata da Aristotele; ma questi non si contentò dei quattro elementi fondamentali, perchè ne aggiunse presto un quinto, senza peso nè leggerezza, di natura eterea che penetrava in ogni cosa. Ognuno dei primi quattro elementi è caratterizzato da due qualità primarie, rivelabili al tatto, che sono: il caldo, il freddo, il secco e l'umido. Così il fuoco è caldo e secco, l'aria è umida e calda, l'acqua è fredda ed umida, La terra à fredda e secca. Da una materia prima, per l'unione due a due di queste qualità primarie hanno origine i quattro elementi fondamentali, i quali poi danno origine alle verità della materia unendosi fra di loro. Dalla proporzione in cui i quattro elementi si trovano uniti, si originano i diversi corpi. « La diversità del mondo corporeo — scrive E. v. Meyer ([1]) riferendosi alla concezione di Aristotele — deve quindi essere attribuita alle proprietà inerenti alla materia. Dall'ipotesi che queste ultime possono cambiare, derivò senz'altro la convinzione che le sostanze possono trasformarsi l'una nell'altra. Si comprende così facilmente come da simili speculazioni potè prendere radici la credenza della trasformazione dell'acqua nell'aria, poichè ambedue hanno in comune l'umidita; mentre il freddo proprio dell'acqua si sarebbe potuto trasformare, per introduzione di calore, nella seconda proprietà dell'aria. Da questa considerazione non vi è che un passo agli stadi di aggregazione delle sostanze e alla trasformazione dell'un negli altri. Non vi è dubbio che gene-

---

vuoti ha luogo il movimento. Infatti Leucippo aveva osservato che, se tutto è pieno, allora un corpo che si muove entra in un altro corpo quindi più corpi occuperebbero lo stesso posto, ecc. ». (Timeo, pag. 280, n. I).

([1]) Storia della Chimica, Ediz. Ital. pag. 9, Milano, 1915.

ralizzando queste idee si sviluppò la credenza nella possibilità della trasmutazione dei metalli, credenza che costituisce la caratteristica del periodo alchimistico ».

La concezione degli elementi di Aristotele non ha una grande importanza per la storia della chimica e deve solamente essere ricordata da due fatti che acquistarono fino al medio evo, durante il periodo alchimistico, un valore storico grandissimo. Il primo è la possibile derivazione dell'idea della trasmutazione degli elementi degli alchimisti dal sistema aristotelico, il secondo si riferisce all'ammissione fatta da Aristotele di un quinto elemento, l'etere, che nel medio evo, con contenuto diverso da quello ammesso da Aristotele, prenderà il nome di « quinta essenza ».

Rispetto all'atomismo il sistema di Aristotele riproduce l'antica concezione di Platone. E. Siebeck [1] in uno studio interessante sullo Stagirita, esprime nel modo seguente l'avversione di questi alla dottrino atomistica di Leucippo e Democrito.

« Riappare di nuovo l'elemento platonico della sua concezione del mondo in cui Aristotele spiega i fenomeni particolari della natura terrestre, ed in special modo, nel metodo; il quale difatti è in aperto contrasto con quello della fisica meccanica, quale è rappresentata specialmente dall'atomismo, e già prima di lui era stata avviata dai fondatori greci di quella dottrina. Aristotele le ha dedicato una profonda critica, in cui naturalmente egli potè attenersi soltanto alla forma ancora imperfetta ch'essa rivestiva allora. Egli cominciò anzitutto con non voler accettare, per riguardo ai fatti, il presupposto fondamentale di essa, l'omogeneità qualitativa degli elementi originari della materia. E trovò inoltre giustamente che, con la teoria atomica, sotto la forma che essa aveva rivestita fino allora, non si poteva spiegare abbastanza nè la costante pienezza dello spazio, nè la trasformazione di una materia in un'altra (per es. del vapore in acqua). La prima obbiezione fu originata dall'opinione di Democrito, che i singoli atomi dovessero avere soltanto forma diversa (immutabile), e la seconda dal tentativo fatto da questa teoria di spiegare in sostanza ciò che appariva come trasformazione qualitativa, come un

[1] E. Siebeck: Aristotele, traduz. Codignola, pag. 61 — Palermo, 1911.

puro distacco nel complesso degli atomi, dei più piccoli cioè e più sottili, dalla massa dei più grandi. Come si potrebbero dedurre le differenze reali delle cose da atomi che avessero puramente forma e grandezza, e mancano assolutamente di qualunque altra proprietà? Egli vede inoltre perfettamente che la dottrina democritea non poteva assolutamente dimostrare il movimento degli atomi, e neanche era in grado di spiegare sufficientemente la differenza di peso. Questa opposizione contro l'atomismo (in cui del resto subì pure l'influsso platonico) fece di Aristotele il rappresentante della concezione dinamica della natura, che egli per primo introdusse in grande in tutti i campi con consapevolezza e con metodo, considerandola come processo decisivo di conoscenza ».

6. — L'atomismo di Epicuro.

Il sistema atomistico di Democrito, che abbiamo riassunto nelle pagine precedenti, doveva trovare solo dopo molto tempo un continuatore in un altro grande filosofo greco, Epicuro (1). Troppo lungo sarebbe un esame delle vicende della filosofia greca, dai tentativi naturalistici e positivistici dei primi jonici fino alla filosofia del concetto, prettamente idealistica, dei sistemi di Socrate, Platone ed Aristotele. Nelle pagine precedenti si è tentato di dare una rapida scorsa ad essa esaminando sopratutto l'evolversi del concetto di materia e di atomo; ma dobbiamo ora passare oltre, senza dare un cenno di quella filosoffa, pure importantissima, che si suole definire del periodo dei sofisti.

Il sistema epicureo nasce in Grecia in un periodo di decadenza e di disgregazione di vecchie forme (2). Si è anche definito l'epicu-

(1) « La comprensione puramente teorica della scienza, che predomina in Democrito, non piace ai suoi contemporanei; la sua scuola dopo di lui, subito scompare « W. Windelbaud: Soria della filosofia, Ed, ital. I. pag 123.

(2) » In Atene, nel 306 prima dell'evo nostro, quando Epicuro vi fondò la sua scuola, ci si manifesta a punto quello spostarsi del centro storico, in cui la decadenza delle vecchio forme sociali prepara la rinascenza delle nuove. L'atene epicurea ti pare la fine dell'antica Grecia, e, in un certo senso,

reismo come la fine della filosofia greca e, in verità, con l'Epicuro, si può dire, si chiuse il ciclo numeroso dei pensatori che hanno creato i sistemi speculativi più importenti per la storia del sapere umano. Il caso volle che il pensiero greco, prima di spegnersi definitivamente, si manifestasse nel sistema materialistico di Epicuro come un ritorno cioè — ma non ripetizione, bensì superamento — verso il naturalismo che lo vide nascere.

Epicuro (341-270 a. C;), figlio di un povero maestro di scuola ateniese, nacque a Samos; egli esplicò ben presto la sua attività come capo di una scuola fiorente ad Atene ([1]). Epicuro giunge ad Atene quando la città è in piena decadenza e muore la libertà che ne segnò il primo splendore. Egli ripiglia gli insegnamenti di Democrito e costituisce una teoria generale della conoscenza prettamente materialistica e deterministica, prendendo per base il concetto di atomo.

Dal sistema epicureo esula qualsiasi idea deista, qualsiasi intervento divino o se gli Dei entrano in esso sistema, essi vi restano per dirla col Trezza « relegati negli intervalli cosmici, adorati in una contemplazione serena qual si conviene a chi nulla omai teme nè spera da essi » ([2]). Fermiamoci però sul contenuto fisico del sistema di Epicuro, che ci permetterà di accennare brevemente al suo atomismo ([3]) In realtà, non si deve attribuire troppa importanza all'atomismo della dottrina epicurea e neppure concludere col Trezza ([4])

potrebbesi dire che il mondo di Omero e di Platone vi si disfaceva per dar luogo a quello di Euripide e di Menandro, che trasformava il centro nazionale in un centro cosmopolita, recandoci le primizie dello spirito umano uscito già dall'orbita in cui io circoscrissero la « Polis ». L'epicureismo che è senza dubbio uno dei fenomeni più grandi dell'antichità, non sarebbe stato possibile, se Atene non si fosse cangiata dai primi concetti, ed il genio greco, recisa la corda non si fosse slargato in una cultura più vasta infuturandosi arditamente nei tempo storico ». G. Trezza: Epicuro e l'epicureismo, pag. 29, 2. ediz., Milano 1883.

([1]) « Epicuro fondò una comunità, che fece suo contro il principio edonistico in forma raffinata e spiritualizzata, ma non isvolse che una piccola parte di attività scientifica » W Windelband: op. cit., vol. I, pag. 202.

([2]) Trezza: op. cit.. pag. 79.

([3]) Cfr. A Lange: Histoire du Materialisme, trad. franc. di Pomerol, vol. I. pag. 97. Paris 1877.

([4]) Trezza · op· cit., pag. 95.

che « la teoria degli atomi che Epicuro, in gran parte, desunse da Democrito è senza dubbio una delle più feconde e più giuste intuizioni scientifiche del genio greco »; perchè nella filosofia atomistica di Epicuro troviamo riprodotto interamente il sistema democriteo, nè le varianti introdotte sono da mettere in nuova luce le proprietà essenziali dell'atomo. Ma non bisogna dimenticare che l'atomismo greco è a noi pervenuto, insieme al sistema di Epicuro, attraverso il poema di Lucrezio « De rerum natura », che ne è il compendio più saliente; e questo fatto ha mantenuto in onore la dottrina di Epicuro siccome l'espressione verace dell'atomismo di tutta l'antichità. Epperò quando si deve descrivere l'atomismo epicureo è necessario riprodurre le osservazioni e i richiami che si trovano nel poema di Lucrezio.

Come per Democrito, così per Epicuro, la base di ogni cosa è l'atomo che « sta di per sè, con leggi proprie ed eterne, impervio ad ogni assalto del tempo, non trascurabile, non accessibile ai sensi, perciò rimoto da ogni qualità della materia conosciuta nei corpi, continuamente mobile, continuamente eccitato da una virtualità nascosta, che si scarcera dal seno, e lo infutura nei gruppi meccanici ».

Epicuro fonda le sue deduzioni sopra l'infinità dell'universo e la discontinuità della materia. Ammette quindi l'esistenza del vuoto, continuando così la tradizione democritea, e il movimento degli atomi; i quali ultimi godono di alcune proprietà generali della materia, essendo per se stessi corpi infinitesimi.

Queste proprietà sono la grandezza, la forma e la pesantezza. La grandezza degli atomi sfugge ai nostri sensi perchè, essendo piccolissimi, non provocano direttamente su di noi fenomeni peculiari. Un punto molto discusso dell'atomismo di Epicuro è la così detta teoria della declinazione (*clinamen*), ammessa per correggere la dottrina democritea sulle origini del movimento degli atomi. Sul clinamen ci fermeremo fra poco, a riguardo del poema di Lucrezio. Il movimento, secondo Epicuro, è inerente a due cause interne: la pesantezza e il clinamen, il quale ultimo è un concetto puramente arbitrario e si può solamente spiegare quando si pensi che la filosofia epicurea è posteriore a quella di Aristotele e quindi cerca di schi-

(1) Trezza: op. cit., pag. 99.

vare la obiezione mossa da questo precursore alla dottrina di Democrito ([1]).

Posti questi principi fondamentali, possiamo vedere senza altro la somiglianza o per lo meno, la coincidenza delia dottrina di Epicureo con quella di Democrito. Essa ne è quasi la riproduzione esatta. Anche negli aforismi: « niente viene dal niente, tutto ciò che esiste è materia, solo il vuoto è incorporeo ». noi vediamo riprodotta la tesi della dottrina atomistica degli abderiti. Tutto ciò vale naturaimente per la fisica del sistema di Epicuro e non per il corpo della dottrina, ehe tratta in modo realistico l'intiero problema della conoscenza. Anzi, a dire il vero, la fisica, nel sistema epicureo, non ha una parte preminente, come in quello di Democrito, Ma ciò si può e si deve spiegare col contenuto etico e più umanistico dell'epicureismo, che ha trovato nel canto di uno dei maggiori poeti della latinità l'espressione più nobile ed elevata.

7. — L'atomistica nel poema di Lucrezio.

Se il sistema di Epicuro nacque in Grecia quando le condizioni politiche venivano a poco a poco dissolvendosi, in un ambiente non meno triste sorse e si sviluppò l'opera di un altro grande pensatore, che segnò praticamente il sistema materialistico più notevole dell'antichità: Tito Lucrezio Caro ([2]). « Spunta solitario e fiero il genio di Lucrezio. Spunta in mezzo all'infuriare delle lotte più sanguinose, in mezzo al prorompere delle passioni più violente e degli istinti più brutali. Era ancor recente l'eco della guerra sociale; durava ancora la desolazione e lo squallore; era ancor vivo il ricordo ed il rimpianto delle trecentomila giovani esistenze italiane miseramente divelte. Fra i dolori di queste piaghe ancor sanguinanti veniva su la generazione novella destinata a sua volta a più terribili prove nel teatro della vita. E quali spettacoli si offersero alla puerizia e alla giovinezza di quella generazione! »

([1]) Cfr. le osservazioni di F. Pillon: l'évolution historique de l'atomisme in Année philosophique del 1891, pag. 126.

([2]) C. Pascàl; Prefazione all'opera di Lucrezio; Della natura delle cose, pag. 11 — Istit. edit. ital. Milano.

È ancora controversa la questione se si debba parlare del sistema atomistico di Lucrezio, perchè l'opera di questi volgarizzata va considerata come una conseguenza della filosofia epicurea. Anche lo Zeller si oppone ad attribuire a Lucrezio una filosofia indipendente. Meglio sarebbe parlare di una filosofia epicurea come fu intesa da Lucrezio, sopratntlo per il lato fisico del sistema che egli esplica con lunghe e ricche argomentazioni originali, che difficilmente si ritrovano nell'opera di Epicuro.

Il problema atomistico di Lucrezio conserva in tutte le sue parti l'impronta epicurea. Anche l'audacia e la forza morale con la quale Epicuro combattè la concezione teista riappare nello stile sublime di Lucrezio.

Poco si conosce della vita di questo poeta filosofo.

Egli visse dal 90 al 55 a. C. una vita agitata, piena di ripugnanza e di ribellione per il mondo di violenza nel quale viveva (¹). Il poema di Lucrezio « De rerum naturae » nel quale egli espone la concezione materialistica di Epicuro e quindi anche il sistema atomistico, non fu conosciuto nel medio evo; nel 1547 Poggio Bracciolini ritrovò in Svizzera un manoscritto dell'opera; nel 1550 fu pubblicata una edizione del poema e nel 1564 una edizione corretta dal Lamblin. Gassendi contribuì molto, con la sua opera atomistica, a far conoscere l'opera di Lucrezio; ma questi è pure ricordato dai filosofi italiani precursori del rinascimento, come Giordano Bruno il quale nella sua opera « De l'infinito universo ed uno » accenna spesso al pensatore romano.

Il primo dato fondamentale sviluppato da Lucrezio è attinente all'assioma: niente viene dal niente, niente muore ma solo le parti delle cose che rovinano si disperdono, nella stessa guisa che le parti si riuniscono, quando si forma qualcosa. Le parti che agiscono sono invisibili e sono chiamate da Lucrezio « principia o primordia rerum ».

Lucrezio così si esprime:

(¹) Cfr. Lucrezio; « Della natura delle cose » trad, di A. Marchetti e pref. di C. Vascal: Milano, Istitnto Editoriale Italiano pag. 42.

Sappi che nulla per divin volere
Può dal nulla crearsi; onde il timore
Che quindi il cor d'ogni mortale ingombra
Vano è del tutto: e, se tu vedi ognora
Formarsi molte cose in terra e'n cielo
Nè d'esse intendi le cagioni e pensi
Per ciò che Dio le faccia, erri e deliri

. . . .

Sappi oltre a ciò che si risolve il tutto
Né suoi principi e che non può natura
Alcuna cosa annichilar giammai (1).

L'esistenza del vuoto viene nettamente affermata da Lucrezio; senza il vuoto sarebbe impossibile il movimento. Le particelle infinitesime o atomi si muovono infatti nello spazio vuoto (2).

All'infuori dei corpi (materia) e dello spazio vuoto non esiste nulla — Lucrezio: (3).

Ma non creder però che l'universo
Sia pieno affatto. In ogni cosa il vôto
Misto è ooi corpi. E questo in molte cose
D'util ti fia; acciò tu meglio intenda
Tutto ciò ciò ch'io ragiono . . .
Spazio è dunque nel mondo intatto e vôto
E privo d'ogni corpo, e luogo ha nome.
Poiché, se ciò non fosse, eternamente
Starian ferme le cose, essendo offizio
Di tutti i corpi l'impedire il moto;
Muoversi dunque mai nulla potrebbe,
Ove nulla cedesse e desse luogo.

(1) Op. cit. pag. 44.

(2) Il Pascal in altra sua opera (Studi critici sul poema di Lucrezio, 1903) così esprime il pensiero del poeta: « Al di fuori del vuoto e della materia non è alcuna natura per sè; ogni altra cosa non è per sè, ma è legata a quelle due nature prime, indipendenti, assolute; vale a dire o è un coniunctum o è un eventum di quelle due nature. Coniunctum è ciò che non si può separare dalla cosa senza che la cosa perisca; come è ad es.. la pesantezza per il macigno, il calore per il fuoco, la natura liquida per l'acqua; per contro schiavitù, povertà, ricchezza, libertà, guerra, concordia, tutto ciò insomma che col dileguare o con l'aggiungersi lascia intatta la natura delle cose, siamo soliti chiamare, come è giusto, evento. È da notare subito come per la prima serie Lucrezio faccia qui menzione di caratteri fisici dei corpi e per la seconda di avvenimenti di ordine morale » (pag. 16).

(3) Op. cit., pag. 48.

Questo punto della filosofia atomistica epicurea è quindi nettamente esposto e, come noi sappiamo, anche nella scienza moderna è assioma che sta alla base di ogni ricerca sperimentale scientifica. Lucrezio — scrive il Pascal. [1] — « spiega il concetto delle due nature che sono nel mondo, materia e vuoto. Sono nature opposte: dov'è l'una non è l'altra. Materia e vuoto si alternano e si limitano a vicenda, e nell'interno delle cose, tra atomo ed atomo; anzi quanto maggiore è il vuoto interno, tanto più il corpo è soggetto a perire. I primordia (atomi) che non hanno internamente vuoto, sono solidi è perciò eterni ». Stabilito in tal modo il concetto di materia e di vuoto, come dati antitetici, ne viene di conseguenza che la materia primordiale, ossia gli atomi, non contengone vuoto. Questa ammissione rende impossibile la divisibilità dell'atomo e ciò non perchè questo sia piccolissimo, ma semplicemente perchè non contiene vuoto. Secondo Lucrezio gli atomi hanno forma diversa; possono essere lisci o rotondi, ramificati o puntati e, a seconda della loro natura, esercitano una determinata influenza sulle proprietà dei corpi della cui costituzione entrano a far parte,

Per quel che riguarda il movimento degli atomi questi, secondo Lucrezio, che non fa che ripetere un punto di Epicuro, si muoverebbero in linea retta; ma in seguito a piccole deviazioni, si otterrebbero gli urti fra gli atomi e lo stesso movimento circolare. Assai importante e ancora tema di discussione, è questo punto della deviazione o declinazione atomica di Lucrezio, che molti credono abbia tolto da Epicuro. Come è noto, secondo Epicuro, il peso e l'urto (plaga) sono le cause del movimento; ma in Lucrezio si ritrova una terza causa il clìnamen o la declinazione. E' dubbio, come si è detto, se il clinamen sia stato introdotto proprio da Epicuro [2]. Con la declinazione atomica si spiega l'urto fra gli atomi, perchè se questi si muovono con eguale velocità in senso verticale non potrebbero incontrarsi mai. Con l'ammissione del clinamen si è interpre-

[1] Op. cit., pag. 28.

[2] « A me pare — afferma il Pascal: op. cit.. pag. 132 — che la declinazione atomica, quale ci è presentata da Cicerone e da Lucrezio, urta contro gli altri teoremi della cinetica epicurea; o non possa cioè essere, così com'è, attribuita ad Epicuro ».

tato bene l'urto fra gli atomi, ma esso è senza dubbio un elemento arbitrario che si trova nel sistema di Leucippo e Democrito.

Gli atomi — afferma Lucrezio ([1]) — sono sempre in movimento e, secondo la legge naturale, questo movimento consiste in una caduta uniforme nell'infinità del vuoto.

. . . . vagando per lo spazio vôto
Tutti i principii, è pur mestiero al certo
Che sian portati o dal lor proprio peso
O forse spinti dall'altrui percosse;
Poi ch'allor ch'è s'incontrano e di sopra
S'urtan veloci l'un coll'altro, avviene
Che vari in varie parti si riflettono;
Nè meraviglia è ciò, perchè durissimi
Son tutti e nulla gl'impedisce a tergo
Et acciò che tu meglio ancor comprenda
Che tutti son della materia i corpi
Vibrati eternamente, or ti rammenta
Che non ha centro il mondo ove i principii
Possan fermarsi, et è lo spazio vôto.
D'ogni intorno disteso in ogni parte
Senza fin senza meta e senza termine.

In Lucrezio, come in tutti gli atomisti greci, riappare il concetto della esistenza di corpi semplici e composti. Lucrezio identifica i corpi semplici con gli atomi, che sono principio ed origine delle cose (*principia aut primordia rerum*); ma gli atomi, pur essendo indistruttibili e non contenendo vuoto, risultano alla loro volta di particelle minime, ma non infinite, che però non sussistono separatamente ([2]). Dunque l'atomo contiene delle particelle? Ma allora ne viene di conseguenza la divisibilità dell'atomo, ossia viene negata la sua semplicità. Lucrezio però ricorre all'ammissione della *semplicitas* degli atomi che non sono scomponibili nelle *partes minimae*. Come mette bene in evidenza il Pascal, per comprendere questo punto

([1]) Op. cit., pag. 78.
([2]) « Se la materia fosse divisibile all'infinito, sarebbe ridotta dall'eternità del tempo a tal punto di dissoluzione, che niuna formazione potrebbe più toccare il suo pieno sviluppo. Infatti il processo dissolutivo è più rapido del processo di ricomposizione; per la qual cosa, quel che la infinità del tempo avesse disfatto, non potrèbbe nella infinità del tempo ricomporsi ». C. Pascal: op. cit., pag. 43.

controvertibile della dottrina di Lucrezio bisogna tener presenti le obbiezioni mosse da Aristotele, alla teoria atomica di Leucippo e Democrito. Secondo Aristotele, dato come vero il concetto di atomo, come viene espresso dagli atomisti, questo non potrebbe muoversi. E' noto che Democrito assegnava la funzione di iniziare il movimento agli atomi di forma sferica. Lucrezio dunque, colla *semplicitas* cerca di opporsi alle possibili obbiezioni della filosofia aristotelica circa la divisibilità all'infinito della materia (1).

Questo brevemente accennato, è il lato della fisica lucreziana che tratta dell'àtomismo, lato che ci mette subito a contatto della filosofia epicurea quale precisamente fu intesa da questo geniale pensatore del mondo romano. In effetti l'atomistica greca non progredisce molto con l'opera di Lucrezio, ma acquista argomentazioni rigide ed esemplificazioni numerose che esplicheranno nel periodo del Rinascimento una forza poderosa di convinzione. Non bisogna dimenticare che il sistema di Epicuro ha tratto nell'epoca moderna nuova luce del poema di Lucrezio.

8. — L'atomistica nel Medio Evo.

Nel medio evo si è sviluppata nella sua pienezza la vita dello spirito — sviluppata, possiamo dire fino al parossimo — e perciò non deve fare meraviglia se la teoria atomistica non trovi sostenitori fra i patristi e i teologi che vi dominarono. Di più, poichè nel medio evo — il cui pensiero fu teologico — lo spirito della umana ricerca, unilaterale per sua natura, si fonde coll'aristotelismo, col prevalere della scolastica l'atomismo fu bandito dalla discussione dei testi. Se il platonismo, nel medio evo, avesse prevalso sull'aristotelismo, vi sarebbero state maggiori probabilità per una rigida affer-

(1) « Ciascun corpo visibile é la somma di minimi punti percettibili, i quali appunto perchè sono di grandezza finita sono infiniti anche di numero, ma questi minimi punti percettibili non sono nel corpo visibili per sè stessi, quando guardiamo un corpo non vediamo tanti minimi punti percettibili messi l'uno accanto all'altro. Questo nel mondo del sensibile: lo stesso deve avvenire dunque nel mondo dell'invisibile; e cioè l'atomo risulta a sua volta di parti minime ma non infinite, e queste parti, nell'atomo, non sussistono separatamente » C Pascal, op. cit., pag. 50.

mazione del naturalismo atomistico [1]. Ma la storia, anche delle idee, è ciò che realmente si è maturato e noi non possiamo farla deviare a nostro piacimento dalla via già battuta.

Fermandosi il pensiero del medio evo all'approfondimento della vita spirituale, il naturalismo doveva decadere, come infatti avvenne. E se la pratica della vita, nel continuo affermarsi dell'astrazione, ha potuto poche volte far nascere qualche accenno allo studio naturalistico e all'esperienza vera e propria quale oggi noi la comprendiamo, tuttavia l'idea della grandiosità dello spirito, che nel medio evo si sviluppa e si afferma, mette in seconda linea, per non dire in trascuranza, il mondo della natura. Come poteva l'atomismo continuare a vivere in un mondo completamente ideale, astraendo dalle condizioni vere e proprie di sua esistenza, che sono materialistiche? Doveva perire in quel mondo non suo e magari rinascere in un altro, come infatti avvenne col predominio della filosofia araba in Europa.

Con la scolastica perisce il libero esame ed il sistema creato da Tommaso d'Aquino (1227-1275), che segna il trionfo del pensiero teologico della Chiesa, doveva negare la ricerca naturalistica, facendo rientrare la scienza fra le categorie aristoteliche proprio come venivano intese nel medio evo. Ma la scienza non soffre pastoie, oppure poste queste, essa si dissolve. Ora l'atomismo che è sempre stato e starà a fondamento di ogni esame scientifico, non tanto per il suo contenuto quanto per il metodo d'indagine che ad esso è inerente, doveva annichilirsi [2]. La ragione del rapido decadere dell'atomi-

[1] Il Fraccaroli (op. cit., pag. 402) così accenna alla lotta dei pensiero platonico con quello aristotelico: « Se il platonismo fu soverchiato dall'aristotelismo nella dottrina della chiesa medioevale, non è da credere che la cagione fosse la intrinseca bontà e ortodossia della seconda dottrina. Se la scolastica è aristotelica, la patristica era platonica, e quali siano state le cagioni d'un tal cambiamento è da ricercare ancora forse più diligentemente che non si sia fatto fino ad ora. Forse l'impulso dato dagli arabi agli studi aristotelici c'entrò per qualche cosa; forse l'essere stata la dottrina platonica, appunto per la sua profonda religiosità, addotta, volente o nolente, in appoggio al morente paganesimo, tanto da farne un contraltare alla religione cristiana, aveva lasciato un'erronea impressione come di dottrina pericolosa per l'integrità della Fede ».

[2] « La concezione meccanica della natura, che alla nuova scienza naturale è ad un tempo mezzo e termine finale, era a priori esclusa. Si era preclusa la via al progresso — senza tuttavia poter vincere le difficoltà coll'ausilio dei

stica, nel medio evo, non dobbiamo quindi attribuirla al caso, bensì alle condizioni vere e proprie sulle quali veniva fondandosi la ricerca speculativa.

Non si deve negare ogni valore, dal punto di vista della storia del pensiero, al medio evo, ma non si può non ammettere che durante questo periodo hanno prevalso concetti completamente antitetici a quelli informatori del metodo sperimentale e naturalistico d'indagine. E poichè, postosi su questo terreno, lo stesso filosofo non può assurgere alla comprensione dei problemi fondamentali della conoscenza, anche di quelli etici, egli cerca un aiuto nella divinità o nella rivelazione. E per i problemi umani, transeunti, si ferma all'autorità dei testi, sopratutto di quelli aristotelici (1). Difficile sarebbe quindi trovare qualche accenno all'atomismo in mezzo a questo ristagno della filosofia antica — di quella ellenistico-romana in particolare. — La fonte e l'autorità souo in Aristotele e poichè, come già abbiamo detto, il pensiero aristotelico nega l'atomismo, questo non può conservarsi nel periodo della scolastica.

Il Lasswitz (2) ha raccolto con molta cura tutti i dati, anche i minimi accenni, che si trovano sull'atomismo negli scritti dei padri della Chiesa e di altre autorità medioevali. Ma il suo tentativo non

---

mezzi di cui si disponeva. Il principio d'autorità proibiva un più libero e più ampio esame dei problemi e stabiliva il dualismo come risultato definitivo. Il principio stesso d'autorità è anzi una forma del dualismo in quanto presuppone un irreconciliabile opposizione fra la conoscenza umana e il fine proposto all'uomo. Si era così costretti a servirsi dello scarso materiale disponibile e ad interpretare questo materiale mediante artificiose distinzioni ed argomentazioni sempre secondo il desiderio della chiesa. Nessuna meraviglia dunque, se doveva nascere un'ardente brama di un più ricco contenuto ed un grande entusiasmo per le nuove ricchezze che nei secoli del Rinascimento affluivano da ogni parte ». Harald Höffding: Storia della filosofia moderna, trad. Martinetti. voi. I, pag. 8, Torino, 1906.

(1) « Nell'antichità, la scienza era balzata fuori da una pura gioia estetica del conoscere e solo dopo lente modificazioni era entrato al servizio delle necessità pratiche, dei problemi morali e dell'aspirazione religiosa. Il medio evo comincia con la subordinazione consapevole della conoscenza ai grandi scopi della fede; nella scienza essa vede anzitutto il lavorio dell'intelletto, inteso a rendere chiaro e comprensibile ciò che già possiede sicuramente e incontrastabilmente, nel sentimento e nella fede.

(2) Geschichte der Atomistik von Mittelalter bis Newton, 2. voi., 1890. — v. Voss, Leipzig.

riesce a mettere in evidenza la continuità storica dell'atomismo, a traverso la filosofia scolastica fino al periodo moderno. Riesce però vana qualsiasi simile ricerca in mezzo ad una filosofia che è la negazione completa del sano principio naturalistico. E se qualche accenno si trova dell'antico atomismo esso appare alterato e spesso mascherato da considerazioni mistiche e religiose. Non nel pensiero filosofico e speculativo della Chiesa dobbiamo cercare gli addentellati dell'atomistica, bensì nella filosofia araba, che assimila direttamente dall'India e dalla Grecia i principi della concezione meccanica della natura riuscendo a costituire un corpo di dottrina, che offre un grande interesse anche per la storia delle scienze fisico-chimiche in generale.

Il pensiero teologico nega, come abbiamo detto, la ricerca naturalistica; la teologia ammette — è vero — sette scienze libere. Tale sono: grammatica, rettoriea, dialettica, aritmetica, musica, geometrica e astronomia, ma lo studio della natura interessa solamente i medici: così il nome di fisico ha per molto tempo significato *medico*.

Gli accenni dell'atomismo che si hanno all'inizio del medio evo sono riproduzioni di autorità greche. G. Boch [1] ha messo in luce il testo di Dionisio Alessandrino sulla Natura che deve essere considerato il testo più antico riguardante l'atomistica dal punto di vista cristiano. I testi di Sesto Empirico e di Diogene Laerzio sono pure, sotto questo punto di vista assai importanti e si trovano riferiti nell'opera di Eusebio (Praeparatio Evangelica).

In Lactantius [2] e in Agostino [3] si trovano pure accenni, qualche volta critici, dell'atomistica. Ma sono semplici accenni senza notevole importanza, per quanto in alcuni di questi scritti compaiano riferimenti all'opera fondamentale di Democrito.

Cenni pallidi della scienza naturale del tempo si hanno anche negli scritti di Isidoro Hispalensis [4] (1-636) e di Aeda detto il Venerabile [5] (735). Nell'opera di Isidoro si trova un capitolo di poca

[1] G. Boch: Die Schrift der Alexandrin — Bischofs Dionysius des Grossen « Ueber die Natur » Leipzig. 1882.

[2] De vita Dei ad Donatum, liber unus in Op. amm. Biponti, 1876.

[3] Epistola ad Dioscorum ed Ep. ad Nebridium.

[4] Etimologiae.

[5] De rerum natura e De divisionibus temporibus — Venerabilis Bedae. — Opera, 8 vol., 1688.

importanza, sugli atomi, e così pure nello scritto di Beda, *De rerum natura*. In Beda il concetto di atomo si confonde con particelle di tempo o attimo; così un'ora, secondo Beda, risulta da 22560 atomi (1).

Nel medio evo il neo-platonismo ha un chiaro espositore in Scotus Erigena (810-880), il quale nella sua opera « De divisione naturae, libri quinque » (ed. 1681) menziona pure l'atomistica. I corpi per Erigena risultano dalla composizione di quattro elementi, con qualità determinate. In questo autore si trovano alcune considerazioni sul realismo veramente notevoli. Circa gli scrittori posteriori è necessario fermarsi al mero ordine cronologico di citazione. E' da ricordare uno scritto di anonimo dal titolo « De generibus et specibus » importante per il realismo che vi appare; Adelardo o Abelardo, figura notevole di pensatore, nel suo scritto « Questiones naturales » accenna al naturalismo e quindi all'atomistica.

Accanto ad Abelardo sono da ricordare Roxellino di Armorica (Bretagna) e Guglielmo di Couches (n. 1080), il quale ultimo fa delle considerazioni importanti sulla teoria corpuscolare della materia. Teologo, versato nelle scienze naturali, ha scritto varie opere come « Dragmaticon phsilosophiae » e « Philosophia mundi ». Egli riproduce la teoria degli elementi di Aristotele (2) ed ammette che oltre agli elementi dobbiamo comprendere le particelle più semplici e più piccole del corpo; più semplici rispetto alla qualità, più piccole per la quantità.

Se volessimo spingerci ulteriormente nella disamina di questo periodo del pensiero umano dovremmo allontanarci molto dal compito di questo lavoro, senza portare nessun contributo alla questione prima del tema che trattiamo. L'atomistica è priva di vitalità in questo periodo e per trovarne le fonti perenni dobbiamo rivolgerci al pensiero arabo in cui appare veramente l'antico atomismo greco-democriteo.

(1) Più particolarmente: 1 hora - 5 punti - 15 partes - 40 momenta - 60 hostenda - 22.560 atomi.

(2) G. di Couches così esprime: « Omnia corpora ex elementis constant . . . . Elementum vero ut defininnt philosophi, est simpla et minima alicujus corporis particula: simpla ad qualitatem minima ad quantitatem » In elementi philosophiae. — Citato dal Lasswitz. — Gerchichte der Atomistik, vol. I, pag. 74.

9. — L'atomismo arabo [1].

L'atomismo greco viene tramandato al periodo moderno, almeno nel campo speculativo, attraverso la filosofia araba. L'importanza di questa filosofia per la storia delle dottrine scientifiche moderne non si può apprezzare dovutamente senza ricorrere col pensiero allo stato in cui si trovava l'Europa durante il periodo delle incursioni barbariche. A. v. Humboldt scrive in proposito [2]: « Gli arabi, una stirpe semitica, scacciano in parte lo stato di barbarie che aveva sepolta per due secoli l'Europa scossa dagli assalti dei popoli. Essi riconducono alle eterne sorgenti della filosofia greca ; non contribuiscono soltanto a conservare la cultura scientifica, ma allargano ed aprono nuove vie alla ricerca naturale ». Non dobbiamo però esagerare sulla importanza della filosofia araba dal punto di vista dell'originalità ; gli arabi non hanno trasmesso ail'Occidente che gli elementi della filosofia indiana e greca. Ma dal lato storico il giudizio surriportato dell'Humboldt conserva il suo valore.

A proposito delle conoscenze chimiche dobbiamo pure ricordare gli arabi come trasmettitori di nozioni pratiche, quelle sopratutto dell'alchimia, che essi assimilarono e conservarono dopo la invasione dell'Egitto avvenuta nel VII secolo. Disgiunte dalle conoscenze chimiche sono le dottrine atomistiche che ci vengono dagli arabi ; queste dottrine promanano direttamente per la massima parte della filosofia greca e sotto tale aspetto debbono essere considerate come una trasmissione dell'antica dottrina democritea.

Che gli arabi abbiano avuto conoscenza dell'atomismo greco attraverso gli egiziani non è da mettere in dubbio. Il Berthelot [3], nelle sue ricerche sulle origini dell'alchimia ha messo in evidenza come in Egitto sia esistita per molto tempo una scuola abderitana, che ha conservato, forse modificandola, la tradizione democritea. A questa scuola si riattaccano i Bolus de Mendes Zosimo.

(1) Cfr. K. Lasswitz: Geschichte der Atomistik — vol. I, pag. 134; Mabilleau: Histoire de la philosophie atomistique, pag. 301, Paris, 1895.

(2) Kosmos, voi. II. pag. 239.

(3) Cfr. Les origines de l'alchimie, Paris, 1889.

Prima di trattare dell'atomistica araba sarà bene accennare brevemente allo sviluppo della filosofia araba nel periodo in cui in Europa i valori culturali si spostano lentamente dall'Oriente all'Occidente. La filosofia araba è stata illustrata in modo mirabile dallo Schmoelder ([1]), al quale si debbono anche i particolari su questo campo affatto impervio della civiltà antica.

Da quanto abbiamo detto finora non bisogna pensare che la filosofia araba, rispetto alle dottrine precedenti — che essa ha tramandate modificandole — manchi di originalità; gli arabi non hanno tolto alle filosofie precedenti, fra le quali principalmente quella greca, un sistema particolare che poi abbiano trasmesso senza modificazione veruna. Anche nei filosofi arabi di professione, che si riannodano alla filosofia aristotelica, si trovano amalgamati elementi dell'aristotelismo con quelli neo-platonici ([2]); tali filosofi assurgono a pensieri originali o, almeno, di grande valore critico nell'interpretazione del pensiero di Aristotele ([3]).

Il Mabilleau, nel lavoro citato, ho studiato con cura le varie fonti della filosofia araba; come abbiamo detto, vi è un legame fra la filosofia greca e quella araba. Gli arabi hanno conosciuto la filosofia

([1]) Cfr. Documenta philosophiae Arabum, Bonn, 1836 e sopratutto l'Essai sur les Ecoles philosophiques chez les Arabes, Paris, 1842.

([2]) « La scienza araba ha il carattere speciale, che i suoi rappresentanti non furono, come in Oriente, per la massima parte nomini di chiesa, ma quasi tutti medici. Qui si cominciò dallo studio della antica medicina e scienza naturale, e si venne a poco a poco alla filosofia. Ippocrate e Galeno furono in parte per il tramite del siriaco, tradotti e letti quanto Platone, Aristotele e i Neoplatonici. Nella metafisica araba, la filosofia della natura controbilancia la dialettica. Ma, se era opportuno fornire al pensiero scientifico una più larga base di conoscenze positive, non si può, d'altra parte, attribuire troppo valore ai contributi originali degli arabi nella scienza della natura e nella medicina. Anche qui la scienza medioevale — è essenzialmente tradizione erudita. La cognizione che gli arabi più tardi poterono tramandare all'Oriente derivavano principalmente dai libri greci. Nè anche il sapere sperimentale ebbe a ricevere por opera speciale degli arabi un sostanziale aumento. Nel metodo e nei modi fondamentali di pensare, in tutto il sistema dei loro concetti, por quanto noi ne sappiamo, essi stanno affatto sotto l'influsso combinato dell'aristotelismo e del neoplatonismo ». W. Windelbaud: Storia della filosofia, I, pag. 398.

([3]) In questo senso è forse esagerato il giudizio dello Schmaelder che a riguardo della filosofia araba sia necessario parlare della filosofia greca quale fu intesa dagli arabi.

greca per mezzo dei siriaci. Questo popolo ha assimilato la civiltà greca circa nel VI secolo, quando il mondo greco era in decadenza, l'ha in seguito trasmessa agli arabi ([1]).

Un'altro legame fra la filosofia araba e quella greca si può trovare nel fatto dell'invasione dell'Egitto avvenuta nel VII secolo in seguito alla quale gli arabi vengono a contatto non solo delle conoscenze pratiche degli egiziani, bensì delle varie dottrine ivi trapiantate da molti filosofi greci che viaggiarono in Egitto e nell'Oriente. Schmoelder e lo stesso Renan affermarono inoltre l'esistenza di una terza fonte, quella della filosofia indiana ([2]) e questa ammissione non si può revocare in dubbio.

Per circa quattrocento anni, dopo il IX secolo, la filosofia araba ha dato al pensiero filosofico varie personalità che hanno storicamente una grande importanza e debbono essere ricordate anche in una breve storia dell'atomismo. Fra questi dotti famosi ricordiamo Alkendi (m. circa nell'870), Alfarabi (m. nel 950) Avicenna (detto anche Ibn Sina, 980-1037), Abubacer (Ibn Tufail m. nel 1158), Avempac (Ibn Badscha; m. nel 1138) e Averroè (1126-1198), che è il pensatore più profondo ed originale del periodo arabo e finalmente Mosè Maimonide (1135-1204). Dell'opera di Averroè ([3]), che fu chiamato l'Aristotele Arabo, non faremo cenno, essendo importante per la storia della filosofia ma non per quella dell'atomismo.

L'atomismo arabo si sviluppa presso alcune sette teologiche, che nacquero nell'interno dell'Islam; queste sette si occuparono scienti-

([1]) Cfr. l'opera di G. Renan: Averroes e l'averroisme, 3 ediz. Paris, 1869.

([2]) Il Mabilleau (op. cit. pag. 315) dopo aver considerato le varie fonti della filosofia araba, così si esprime: « Infine le teorie indiane che penetrarono nella filosofia araba si definiscono facilmente: esse non hanno relazione che con la concezione della materia o possono riassumersi in una parola, l'atomismo. Non l'atomismo di Kanada, già dimenticato nel VI secolo a. C. e neppure quello di Djainas e dei Tcharvâkas, ma l'atomismo impersonale e tradizionale, piuttosto scolastico, che si era conservato nel buddismo o al quale alcune sette ortodosse infondevano vitalità discutendolo. È da notare per es. che il famoso commento nevantino di Saukrara-Atcharaya, ove la dottrina atomistica viene malmenata, data dal IX secolo della nostra era, vale a dire dall'epoca in cui comincia ad apparire presso gli arabi i Motazali e i Motekallemin che sostengono precisamente l'atomismo ».

([3]) Su questo pensatore cfr. Renan: op. cit.

ficamente dell'interpretazione del Corano e cercarono di difendere il testo autorevole dagli attacchi degli eretici, con i Kadriti o partigiani del libero arbitrio, i Djabariti o fatalisti e i Cifatiti, che si opposero alia concezione di un Dio astratto. Col nome di Calam si indica appunto il corpo di dottrine dogmatiche, relativo allo spirito filosofico arabo; la parola indica λόγος, discorso e con Motekallem si suole designare la teologia dogmatica che abbiamo ora ricordata. In seguito la setta dei Motekallemin si occuperà dei principi metafisici dell'essere, oltre a quistioni fisiche e matematiche. Un espositore importante di questa setta è Maimonide, il cui lavoro principale *Doctor perplessarum* è stato pubblicato in francese dal Munk ([1]).

I Motekallemin cercarono di fondare le dottrine religiose sulla speculazione filosofica epperò furono chiamati gli scolastici arabi; per una strana coincidenza l'atomismo arabo si presenta come una manifestazione dell'ortodossia religiosa ([2]). Ma non tutti i Motekallemin furono atomisti e per la storia di questa dottrina debbono ricordarsi solo i pensatori più antichi appartenenti alle sette accennate

***

È difficile stabilire con certezza quando sorsero le sette dei Motekallemin e anche lo Schmoelder lascia insoluta, o quasi la quistione. Per dimostrare l'esistenza di un Dio incorporeo, alcuni Motekallemin ammettono che il mondo non sia eterno ma creato, e non gli attribuiscono quindi il potere creativo del mondo, che ha per presupposto la necessità dell'azione. Sotto questo pnnto i partigiani di tale teoria si avvicinano ad un'altra scuola teologica razionalistica, quella dei Mutazoli. Una esposizione abbastanza completa della concezione filosofica dei Motekallemin si ha nell'opera del Mabilleau, noi dobbiamo fermarci all'atomistica di questi pensatori.

L'atomismo arabo, come quello greco, si basa sul presupposto che ogni corpo materiale consti di particelle piccolissime o atomi,

([1]) Ediz. in 3 volumi, Parigi. 1856-66.
([2]) A questo fatto è forse da attribuire la conoscenza limitata dell'atomismo arabo nel periodo del Rinascimento.

indivisibili; esse sono sostanze semplici, senza grandezza, piccoli punti. Solo per la loro riunione si forma un corpo.

Tutti gli atomi sono eguali fra loro [1]. Ad ogni atomo spetta un valore quantitativo perchè riunendosi con gli altri forma i corpi. Gli atomi sono punti, non hanno estensione e non occupano spazio, essi però occupano una posizione determinata. Mosè Maimonide cita questo passaggio: « Ognuna di queste particelle è assolutamente senza quantità, quando esse sono riunite fra loro, l'insieme che ne risulta ha della quantità e diventa un corpo ». In questa affermazione si deve vedere una conseguenza dell'atomismo indiano. Quello greco considera invece l'estensione come un attributo sostanziale della materia. La grandezza dello spazio si forma per mezzo di questa posizione determinata che gli atomi hanno gli uni rispetto agli altri; la quantità si crea solo per il rapporto di posizione degli atomi. Evidentemente questa è la sola ipotesi giusta e possibile — come osserva il Lasswitz — con cui la dottrina degli atomi semplici, puntiformi, cercò di opporsi all'obiezione di Aristotile che da punti invisibili non potesse formarsi alcuna grandezza.

I corpi si formano come abbiamo detto, dalla giustapposizione di atomi, sicchè la loro riunione determina il formarsi dei corpi, la loro separazione il distruggersi dei corpi. I Motekallemin riconducono tutti i cambiamenti degli atomi a riunione, separazione, movimento e riposo.

Il Munk [2] dice: « gli atomi si uniscono fra di loro, ma non formano nessuna miscela, perchè, essendo indivisibili non si possono

[1] Su questo punto molto importante è bene ricordare l'acuta osservazione di Lasswitz (op. cit. pag. 350) il quale a proposito dell'affermazione di Maimonide che « tutte le particelle sono simili ed eguali le une alle altre e fra esse non esiste nessuna differenza » aggiunge: « Questa identità è semplicemente negativa, perchè gli atomi non hanno essi stessi assolutamente nessuna determinazione che possa dar loro una essenza: nè la pesantezza nè la figura e neppure l'estensione... La teoria differisce così in modo sensibile da quello di Democrito, con la quale d'altronde conserva una rassomiglianza apparente. Gli atomi di Caiam sono delle pure sostanze, tutte le qualità ed azioni sono degli accidenti attribuiti da Dio. Non vi può essere quindi una somiglianza fra gli atomi. La materia positiva svanisce d'un tratto e il materialismo perde la base solida che aveva ricevuto dai fisici greci ».

[2] Oper. cit., pag. 378.

confondere nella riunione ». Insieme agli atomi esiste il vuoto, libero da ogni sostanza; questa ammissione viene fatta: per spiegare il movimento che sarebbe impossibile nella materia continua (1).

Per i Motekallemin il tempo consta di piccoli istauti discontinui che a causa della loro breve durata sono indivisibili; dalla discontinità del tempo deriva quella del movimento. Ma gli atomi si muovono tutti con la stessa velocità e se un movimento sembra più lento d'un altro ciò dipende dal fatto che le pause di riposo sono diverse a seconda dei casi.

Per la dottrina della sostanza i Motekallemin sostengono che questa non è mai separata dai suoi accidenti o atomi ai quali spetta l'attributo di qualità; così il bianco della neve, il movimento dei corpi ecc. esistono solo perchè ogni atomo è bianco o si muove.

Ci siamo fermati alquanto sull'atomistica araba, non perchè interessi molto per la storia delle dottrine chimiche, ma per la stretta relazione che esiste fra il pensiero filosofico di questo meraviglioso popolo e le conoscenze alchimistiche da esso diffuse in Europa. Basta ricordare l'opera del medico ed Alchimista Dschafer, noto col nome di Geber che raccolse intorno a sè tutta la scienza del tempo, per vedere tutta l'importanza del pensiero arabo. Dalle accademie arabe di Cordova e di altre città della Spagna, che gli arabi conquistarono al principio dell'VIII secolo, la dottrina alchimistica passò rapidamente negli altri paesi occidentali d'Europa. Col diffondersi di queste conoscenze alchimistiche — che si svilupparono notevolmente solo nel secolo decimoterzo, l'atomismo arabo resta avvolto nelle oscurità metafisiche in cui si manifestò sin dal suo nascere. Alcune obbiezioni fatte alla dottrina dei Motekallemin in nome della logica, sono valse ad impedirne la diffusione (2). Epperò il pensiero arabo, come si diffuse in Europa e si adattò alla cultura preesistente, assimilandola in parte, trascurò completamente non solo la dottrina atomistica, ma gli stessi concetti fondamentali sui quali questa si ergeva.

Sassari — R. Università.

(1) Secondo il Maimonide i Motekallemin avrebbero tolto dall'atomismo greco l'idea del vuoto. Cfr. Mabilleau: op. cit., pag. 354.

(2) Cfr. Lasswitz: op. cit., vol. I., pag. 136.

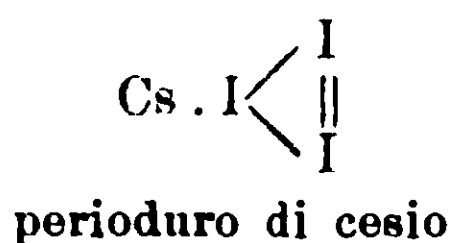
Sopra un triazoturo di cromo.

Nota di E. OLIVERI MANDALÀ.

Fra i sali dell'acido azotidrico (1) sono stati estesamente studiati quelli dei metalli alcalini ed alcalino terrosi, e si è riscontrata l'analogia di comportamento già osservata fra l'acido azotidrico libero e gli acidi alogenati, ed i rispettivi acidi organici.

Anche dal punto di vista cristallografico si sono fatte delle ricerche comparative, le quali tutte hanno mostrato che i sali alcalini dell'acido azotidrico, a differenza dei sali aloidi, cristallizzano in sistemi meno ricchi di elementi di simmetria: alcuni nel sistema esagonale, altri nel tetragonale, come gli azoturi di K,Cs,Rb,Tl.

Questo diverso comportamento cristallografico degli azoturi in confronto coi sali aloidi alcalini è d'ascriversi, senza dubbio, alla differente stabilità dell'atomo dell'alogeno rispetto al gruppo triazo, nel cui anello è d'ammettersi una forte tensione. In questo senso si avvicinano gli azoturi ai peraiogenuri, che cristallizzano pure in un sistema meno ricco di elementi di simmetria: il sistema rombico; e ciò probabilmente in armonia con la costituzione chimica di queste due classi di composti, per i quali è da pensare ad una analogia di struttura:

periodnro di cesio — triazoturo di cesio

Molti sali dell'acido azotidrico non si è riusciti a preparare per la loro facile decomponibilità, come quelli di Mg,Al,Fe ed altri ancora.

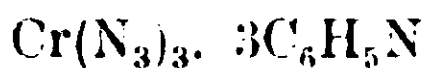
Ho voluto pertanto estendere tale studio ai sali di cromo, nei quali, più che negli altri sali era da aspettarsi, per la facile tendenza

(1) Curtius. Berichte 23,8023: 1890. e 24.3341; 1891.
Curtius e Risson. Journ. prakt. Chem. 58,266: 1898.
Curtius e Darapskj » » » 61,408; 1900.
Dennis e Doan. Journ. Am. Chem. Soc. 18.970: 1896.
Dennis e Benedikt. Zeits. anorg. Chemie 17,18, 1898.

alla formazione di sali complessi, un comportamento del tutto analogo ai sali aloidi corrispondenti, mettendo in questo modo ancora meglio in evidenza l'analogia fra il gruppo triazo e gli alogeni.

PARTE SPERIMENTALE.

Triazoturo di cromo e piridina.

$$Cr(N_3)_3 . 3C_5H_5N$$

Curtius e Risson [1] sciogliendo il triazoturo di sodio in una soluzione di allume di cromo o dell'idrato di cromo in una soluzione acquosa di acido azotidrico, ottennero per evaporazione del liquido invece del sale normale, un composto poco ben definito contenente tre atomi di cromo per sei atomi di azoto. In seguito Curtius e Darapsky cercarono di ottenere il composto normale precipitando con alcool ed etere la soluzione di idrato di cromo ed acido azotidrico. Ma nemmeno per questa via riuscirono ad ottenere il triazoturo di cromo. La sostanza precipitata conteneva un atomo di cromo per uno di azoto.

Io sono riuscito allo scopo impiegando la piridina, la quale forma col triazoturo di cromo un composto insolubile.

Se si aggiungono ad una soluzione contenente una molecola di nitrato di cromo normale tre molecole di azoturo di sodio il liquido dapprima violaceo assume gradatamente una colorazione verde. Nè per lungo riposo, nè con l'impiego di soluzioni concentrate si ottiene precipitato alcuno. Con l'aggiunta però di un eccesso di piridina (un poco più di tre molecole) si separa lentamente un precipitaio vischioso verdastro, il quale si trasforma parzialmente in cristalli dopo parecchi giorni. Probabilmente la parte vischiosa che inquina i cristalli contiene un altro composto del cromo che non è stato ulteriormente esaminato. Separato alla pompa il precipitato, viene lavato con acqua fredda e poi con alcool ed etere. In questo modo si scio-

(1) l. c.

glie la parte vischiosa e rimangono sui filtro delle croste cristalline colorate in verde. La sostanza disseccata nel vuoto esplode violentemente solo per riscaldamento. È insolubile nella maggior parte dei solventi organici. Si scioglie poco nell'alcool, anche a caldo. E' discretamente solubile in glicerina e in piridina. In acqua a freddo è poco solubile, si scioglie però all'ebollizione precipitando idrato di cromo, mentre si sviluppa acido azotidrico.

Analisi. Per l'analisi la sostanza è stata disseccata su cloruro di calcio. A causa del suo forte potere esplosivo non si è potuta eseguire una determinazione di azoto col metodo di Dumas. Seguendo le indicazioni di Curtius si è decomposta la sostanza con acido solforico diluito e si è raccolto l'acido azotidrico che si sviluppa in una soluzione titolata di alcali. Il dosaggio del cromo si è fatto nella soluzione solforica rimasta, precipitandolo con ammoniaca coi soliti procedimenti analitici, o nella sostanza originaria.

gr. 0,3201 di sostanza diedero gr. 0,0576 di Cr_2O_3

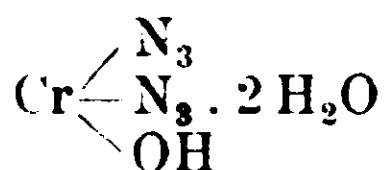
gr. 0,4156 » » » gr. 0,0734 di Cr_2O_3

gr. 0,3120 decomposta con acido solforico sviluppò gr. 0,120 di acido azotidrico corrispondenti a cc. 21,2 di una soluzione $^1/_{10}$ N. di NaOH.

Calcolato per $CrN_9(C_5H_5N)_3$: Cr % 12,52 ; N 30,31 [1].

Trovato : Cr 12,31 ; 12,07 ; N 29,74.

Azoturo basico di cromo.

$$Cr \begin{cases} N_3 \\ N_3 \\ OH \end{cases} . 2\,H_2O$$

Le soluzioni acquose del triazoturo normale s'idrolizzano lentamente. Si può seguire l'andamento del fenomeno aggiungendo una goccia di soluzione di percloruro di ferro. A misura che procede l'idrolisi la soluzione si colora sempre più in rosso ciliegia. All'ebollizione le soluzioni concentrate precipitano miscugli di sali basici di composizione diversa, a secondo la durata del riscaldamento e della

(1) Azoto del gruppo Triago.

concentrazione del liquido. Per prolungata ebollizione precipita quasi quantitativamente l'idrato di cromo. Io ho analizzati parecchi precipitati, i quali contenevano delle proporzioni variabili dal 20 al 30 % di cromo. Il più delle volte per moderato riscaldamento precipita un sale che disseccato all'aria contiene circa il 26 per 100 di cromo. Esso è molto meno esplosivo dell'azoturo normale.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,3177 di sostanza diedero gr. 0,1211 di Cr_2O_3.

Gr. 0,2254 decomposti con acido solforico svilupparono gr. 0,1036 di acido azotidrico corrispondenti a cc. 24,1 di NaOH 1/10 n.

Calcolato per $CrN_6OH.2H_2O$: Cr % 27,40; N. 44,44.

Trovato: Cr 26,05; N 44,90.

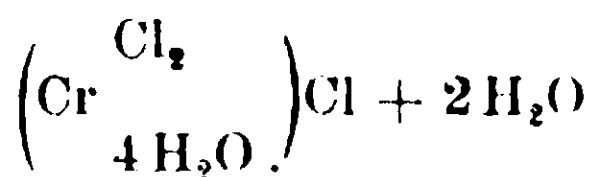
Merita infine di mettere in rilievo il comportamento della soluzione acquosa contenente il triazoturo di cromo. I fatti principali che si osservano nelle soluzioni suddette sono:

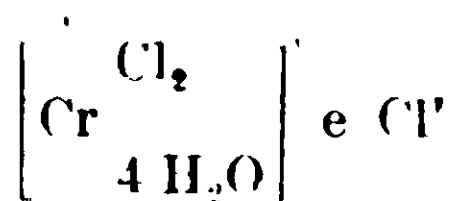
1) il colorito verde della soluzione, proprio dei sali complessi del cromo;

2) l'ammoniaca non precipita il cromo dalle soluzioni;

3) il nitrato di argento, nelle più diverse condizioni di esperienze, non precipita sotto forma di azoturo di argento tutto l'azoto.

Queste ultime esperienze sono ancora in corso e fra breve sasanno resi noti i risultati. Questo comportamento è analogo a quello che presenta il cloruro di cromo normale $CrCl_3.6H_2O$, per il quale, come è noto, si ammette da Werner, in base ai valori della conducibilità elettrica ed alla parziale precipitazione del cloro col nitrato di argento, la seguente formula:

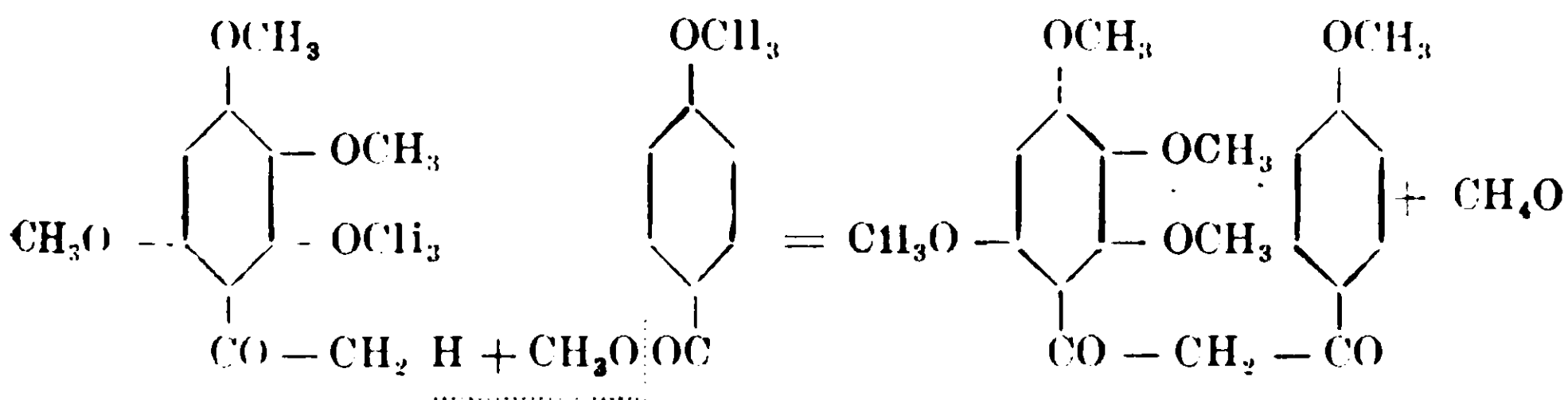
$$\left(Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ 4\,H_2O \end{matrix}\right)Cl + 2\,H_2O$$

ed in soluzione acquosa la presenza degli ioni.

$$\left[Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ 4\,H_2O \end{matrix}\right]^{\cdot} \text{ e } Cl'$$

Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Palermo.

Sul 1-2-3-triossi-flavone
Contributo alla conoscenza della costituzione della Scutellareina.

Nota di G. BARGELLINI.

Nel 1915 pubblicai una Nota [1] sulla « *Costituzione e sintesi della Scutellareina* » nella quale, prendendo le mosse dalle ricerche analitiche eseguite da Goldschmiedt [2] sulla Scutellareina (ottenuta dalla Scutellarina, estratta dalla *Scutellaria altissima*), riferii le esperienze che avevo fatte per cercare di portar luce sulla costituzione di questa sostanza naturale. Descrissi in questa Nota la preparazione sintetica di un tetra-ossi-flavone che è in tutte le sue proprietà identico alla Scutellareina naturale: prendendo come prodotto di partenza il 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone, applicai ad esso il metodo classico di v. Kostanecki per la sintesi dei flavoni, passando cioè per i metossi-derivati del benzoil-acetofenone. Condensando questo tetrametossi-acetofenone con anisato di metile in presenza di sodio metallico, ottenni il 2-3-4-6-4'-pentametossi-benzoil-acetofenone:

$$(CH_3O)(OCH_3)_3C_6H \cdot CO-CH_2H + CH_3O\,OC \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 = (CH_3O)(OCH_3)_3C_6H \cdot CO-CH_2-CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + CH_4O$$

Questo, per riscaldamento con acido iodidrico viene demetilato: dal penta-ossi-benzoil-acetofenone che dovrebbe formarsi si elimina però una molecola di acqua e si forma il corrispondente tetra-ossi-flavone.

(1) Bargellini, Gazz. Chim. Ital.. 45 (I) 69 (1915) — C. B. 1915 (1) 1125.
(2) Molisch e Goldschmiedt. M., *22*, 679 — C. B. 1901 (2) 1078.
Goldschmiedt e Zerner, M., *31*, 439 — C. B. 1910 (2) 737.

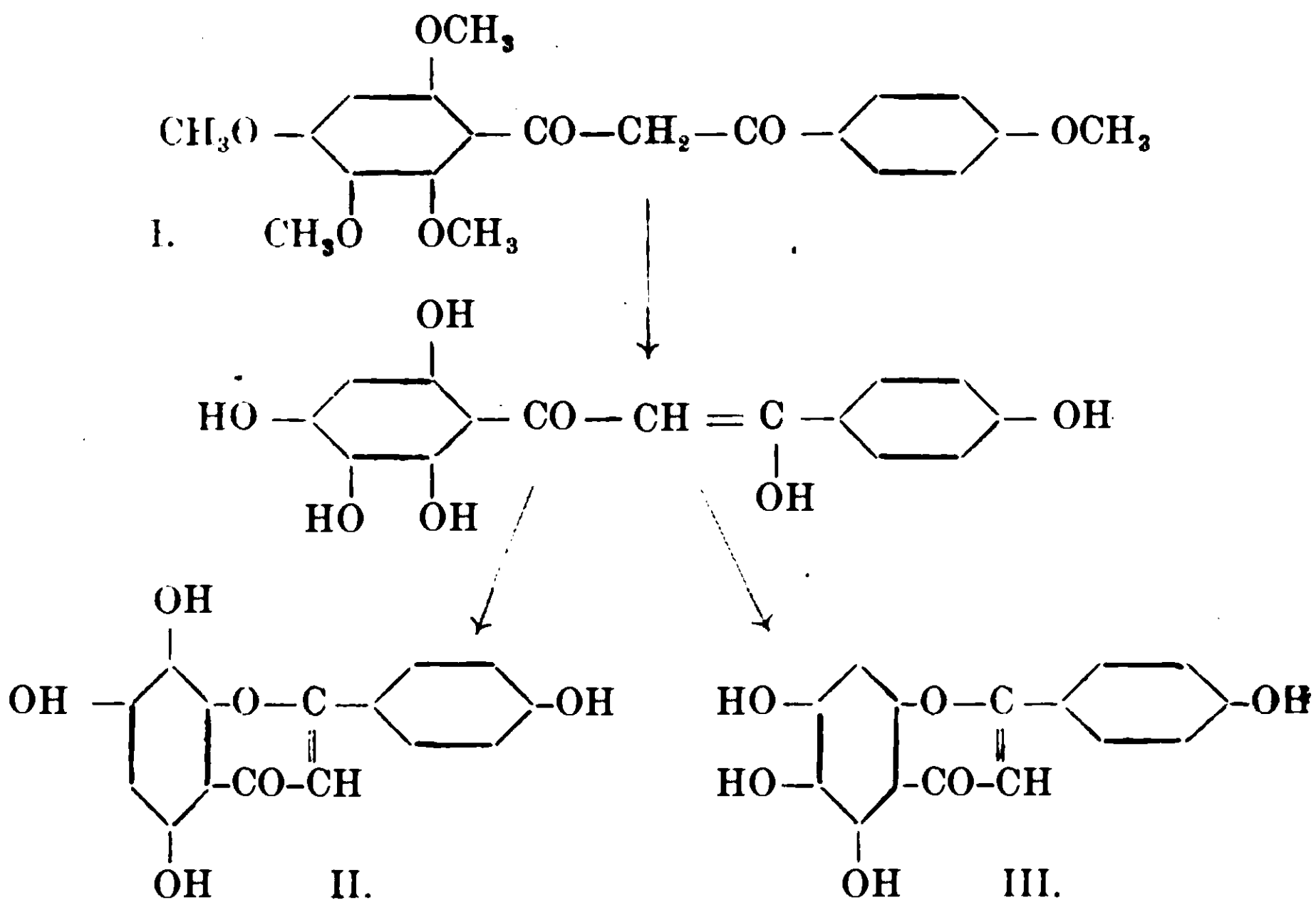
L'ossidrile enolico della catena tricarbonica però può eliminare acqua con l'ossidrile della posizione 2 oppure con quello che sta in posizione 6: formandosi in tal modo il nucleo del cromone si potrà avere il 1-3-4-4'-tetra-ossi-flavone della formula II oppure il 1-2-3-4'-tetra ossi-flavone della formula III:

I. $(CH_3O)_4C_6H$ — CO—CH$_2$—CO — C_6H_4 — OCH$_3$

↓

$(HO)_4C_6H$ — CO — CH = C(OH) — C_6H_4 — OH

II. OH, OH, OH — C_6H — O—C — C_6H_4 — OH; —CO—CH

III. HO, HO, OH — C_6H — O—C — C_6H_4 — OH; —CO—CH

Io osservai che quando si scalda il 2-3-4-6-4'-penta-metossi-benzoil-acetofenone (della formula I) con acido iodidrico si forma *un solo* tetra-ossi-flavone e questo è identico alla Scutellareina.

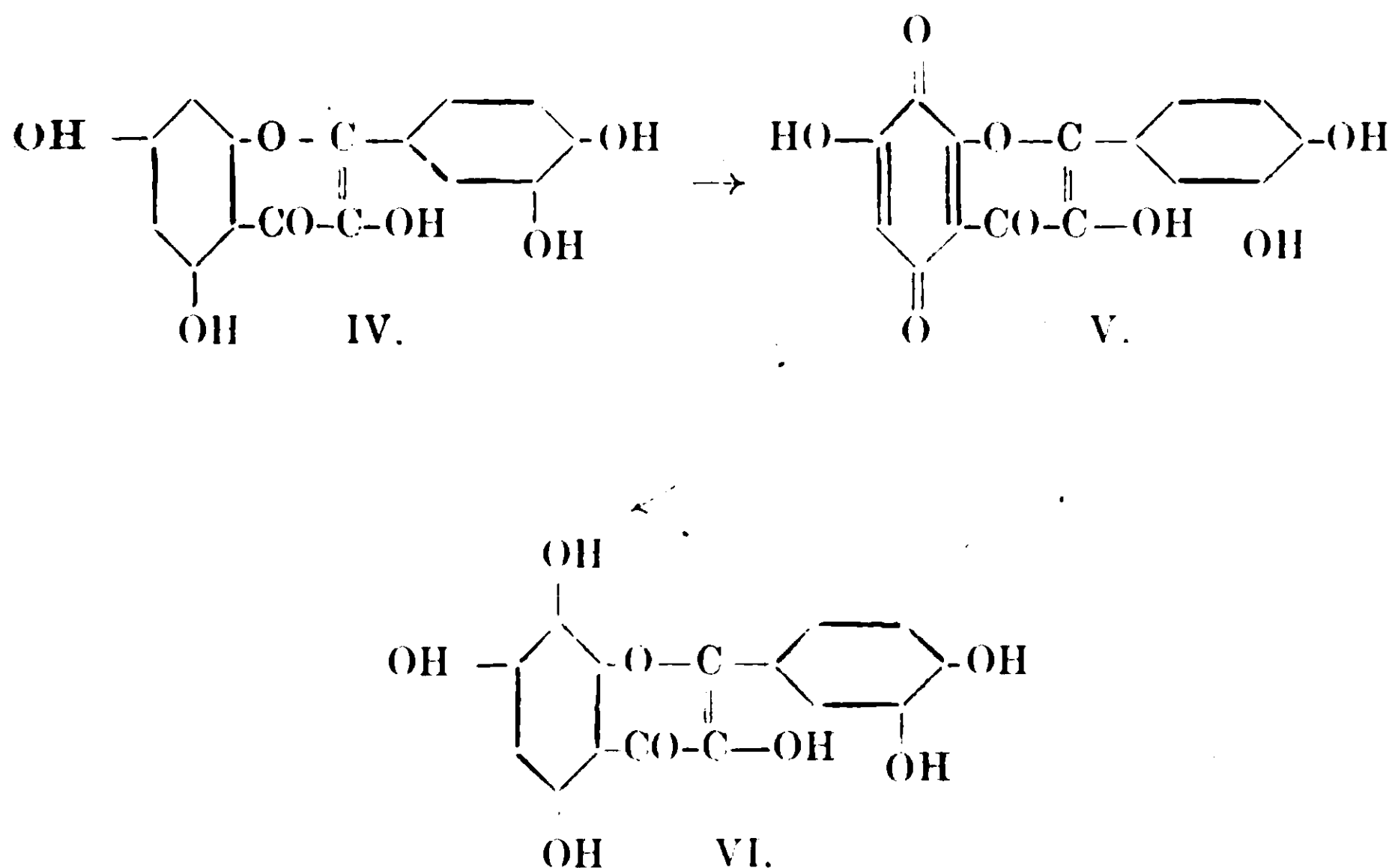
La sintesi della Scutellareina era così compiuta: però se questa sintesi confermava brillantemente l'ipotesi di Goldschmiedt che la Scutellareina fosse un derivato del 1-2-3-5-tetra-ossi-benzolo, non permetteva di decidere quale delle due possibili formule di costituzione fosse da attribuirsi alla Scutellareina.

Considerando le difficoltà che si opponevano a risolvere il problema direttamente con esperienze sulla Scutellareina, bisognava trovare una via indiretta per acquistare qualche criterio che permettesse di scegliere fra le due formule.

A questo scopo può offrire un buon punto di appoggio una serie di interessanti lavori di Nierenstein [1] intorno alla ossidazione di alcune sostanze coloranti gialle naturali ossichetoniche (xantoni, flavoni, flavonoli). Con le sue esperienze Nierenstein è riuscito a trasformare alcuni di questi ossichetoni, derivati della floroglucina, in altri derivati del 1-2-3-5-tetra-ossi-benzolo.

Ossidando p. es. la *quercetina* (tetra-ossi-flavonolo della formula IV) in soluzione acetica con acido cromico, ottenne un prodotto rosso di natura chinonica (*quercetone* della formula V) dal quale per riduzione acetilante ebbe l'acetil-derivato di un penta-ossi-flavonolo (*ossiquercetina* della formula VI):

OH —, -O-C—, -OH, -CO-C-OH, OH, OH IV. → HO—, O, -O—C—, -OH, -CO-C—OH, OH, O V.

OH, OH —, -O—C—, -OH, -CO-C—OH, OH, OH VI.

In un lavoro più recente [2] Nierenstein ha dimostrato che alla ossiquercetina si deve veramente attribuire la formula VI, perchè si può ottenere anche col metodo generale di sintesi dei flavonoli a partire dal 1-2-3-5-tetra-ossi-benzolo di Oettinger [3].

Analogamente ossidando la *crisina* (diossi-flavone della formula VII) e passando per il chinone rosso (*crisone* della formula VIII)

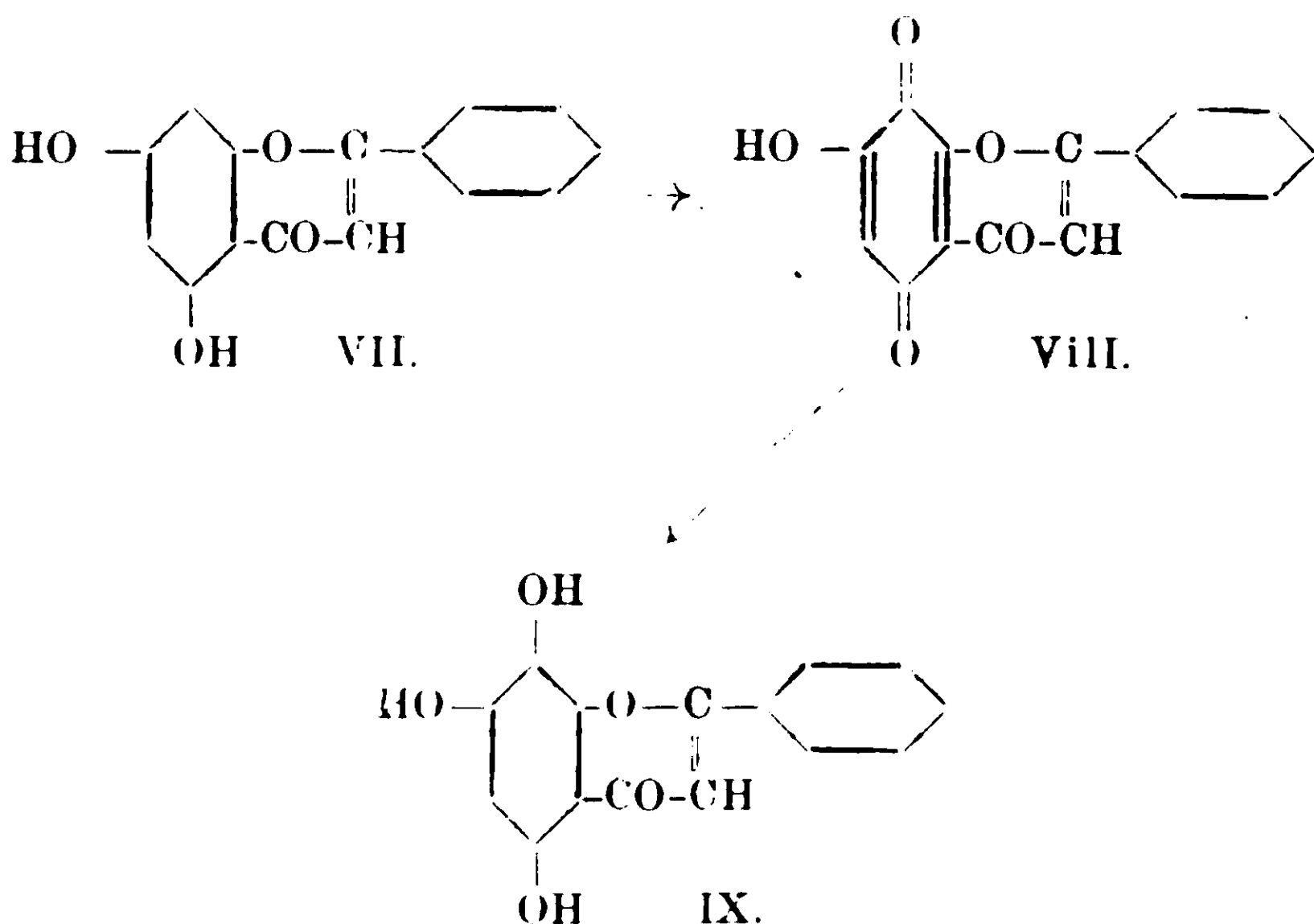
[1] Nierenstein e Wheldale, B., *44*, 3487 (1911) C. B. 1912 (1) 250 — Nierenstein, B., *45*, 499 (1912) C. B. 1912 (1) 1119 — Nierenstein, B., *46*, 649 (1913) C. B. 1913 (1) 1347.

[2] Nierenstein, Soc., *111*, 4 (1917) — C. B. 1917 (2) 56.

[3] Oettinger, M., *16*, 256 (1895).

Niereusteiu ottenne un triossi-flavone, derivato del 1-2-3-5-tetra-ossi-benzolo (*ossicrisina* della formula IX):

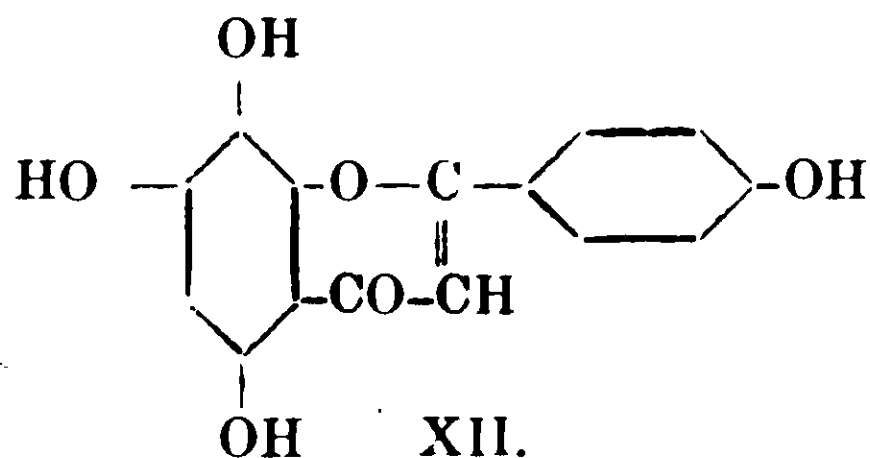
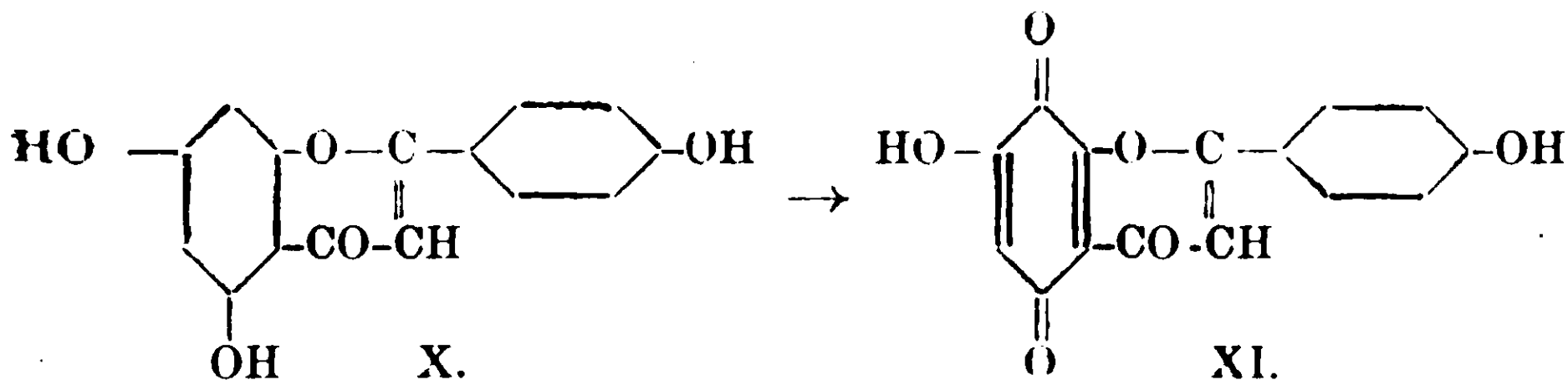
HO — -O—C— / -CO-CH / OH VII. → HO — -O—C— / -CO-CH / O / O VIII.

OH / HO— -O—C— / -CO-CH / OH IX.

Fin da quando pubblicai le mie esperienze sulla sintesi della Scutellareina, annunziai che partendo dalla *apigenina* (triossi-flavone della formula X) l'avevo ossidata con acido cromico in soluzione acetica, in maniera analoga a quella seguita da Nierenstein. In questo modo ottenni una sostanza rossa insolubile, che è probabilmente un prodotto di ossidazione chinonico (della formula XI) analogo al crisone e al querćetone di Nierenstein. Ma, a causa della guerra, non ho più potuto continuare queste esperienze con le quali sarà possibile, riducendo il chinone rosso, di ottenere una *ossiapigenina* (della formula XII) derivata dal 1-2-3 5 tetra-ossi-benzolo, la cui formula di costituzione dovrebbe essere identica ad una delle due formule possibili per la Scutellareina (la formula II):

HO —⟨ ⟩-O—C—⟨ ⟩-OH
-CO-CH
OH X.

→

O
HO-⟨ ⟩-O—C—⟨ ⟩-OH
-CO-CH
O XI.

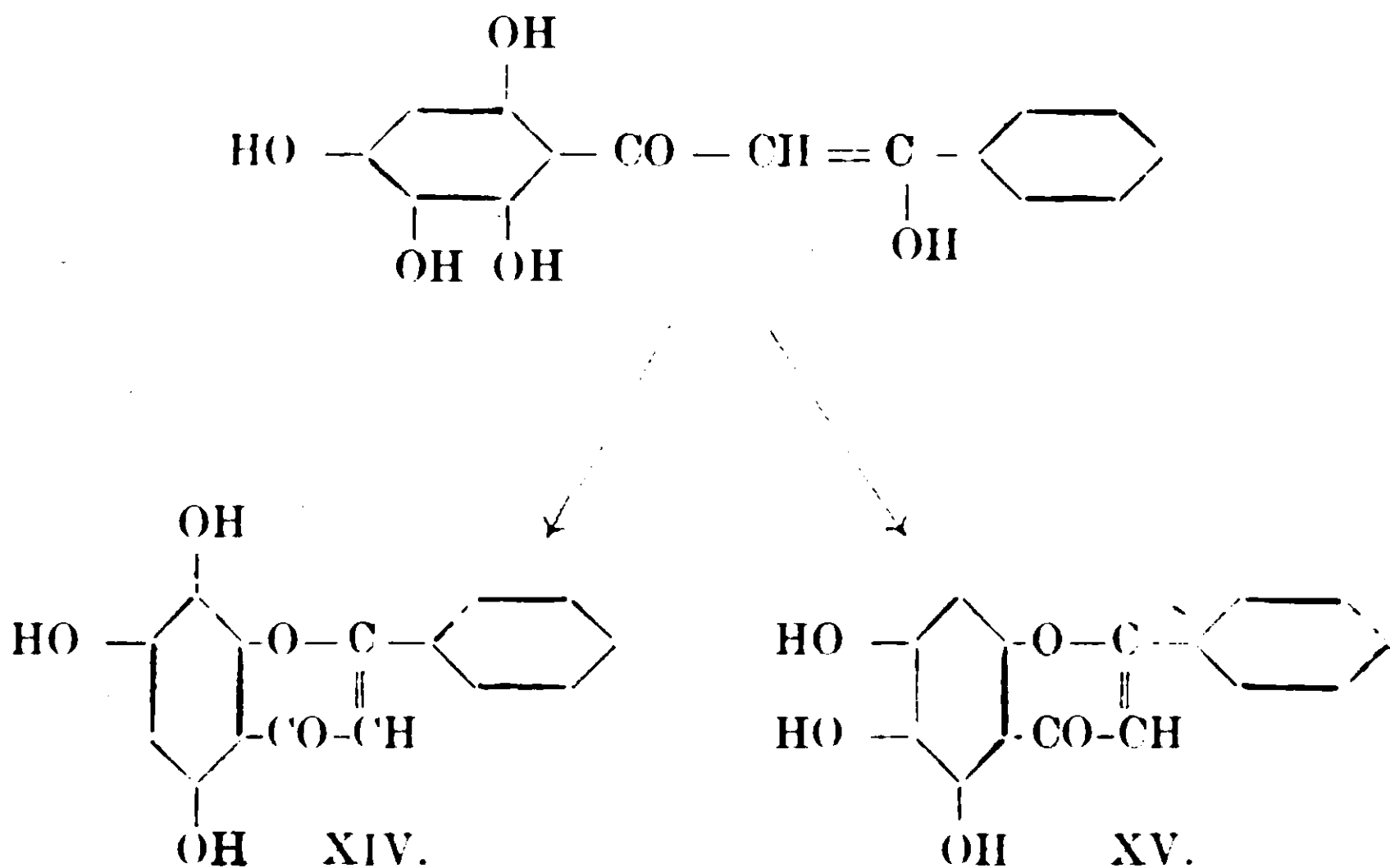
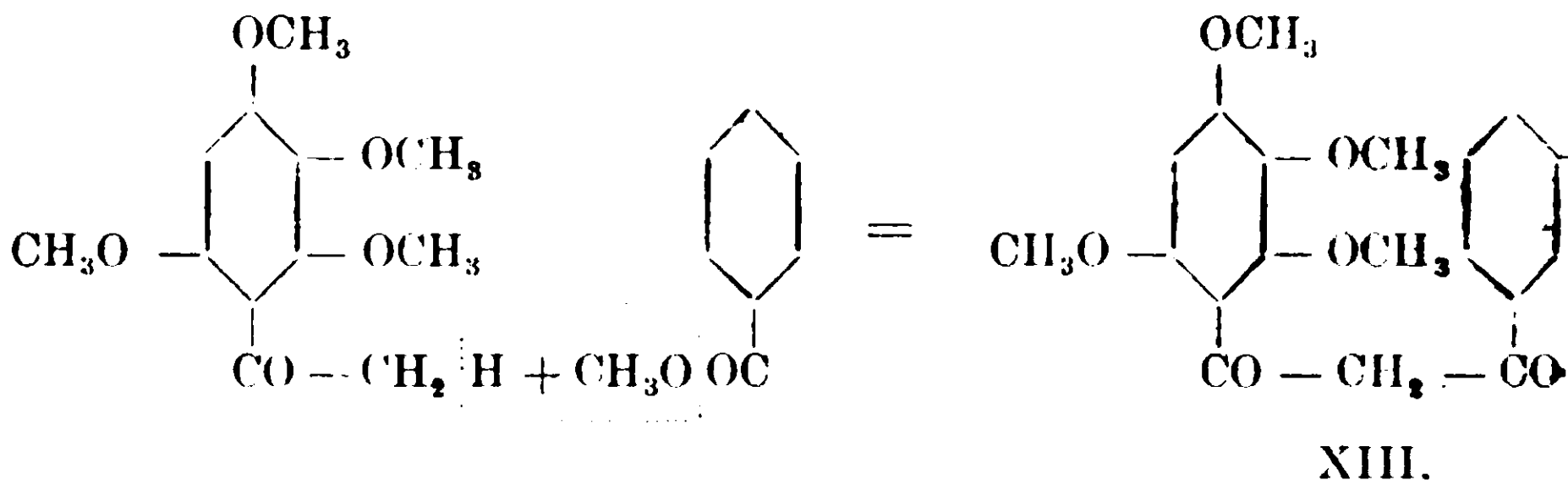
OH
HO —⟨ ⟩-O—C—⟨ ⟩-OH
-CO-CH
OH XII.

Posso però comunicare oggi un'altra serie di esperienze, che avevo cominciate e quasi terminate nel 1915, le quali possono far fare un passo avanti verso la soluzione del problema della costituzione della Scutellareina.

Prendendo come prodotto di partenza il 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone, ho preparato con questo il corrispondente triossi-flavone, condensandolo prima con benzoato di metile in presenza di sodio metallico e saponificando poi con acido iodidrico il 2-3-4-6-tetra metossi-benzoil-acetofenone (formula XIII) che si forma nella prima reazione: ho seguito cioè la stessa via per la quale, partendo dallo stesso 2-3-4 6-tetra-metossi-acetofenone, con anisato di metile, avevo prima ottenuto la Scutellareina.

Anche in questo caso poteva prevedersi la formazione di due triossiflavoni isomeri: anche in questo caso, come per la Scutellareina, se ne forma uno solo. Sarà questo il 1-3-4-triossi-flavone (formula XIV) oppure il 1-2-3-triossi-flavone (formula XV)?

XIII.

XIV.

XV.

Se a questa domanda non si poteva rispondere nel caso della Scutellareina, si può invece rispondere per il triossi-flavone la cui preparazione è descritta in questa Nota, perchè una delle due formule possibili per questo triossi-flavone (la formula XIV) è precisamente quella della ossicrisina di Nierenstein (formula IX).

Il triossi-flavone che io ho ottenuto nella maniera sopra indicata è affatto differente dalla ossicrisina di Nierenstein: mentre questa fonde a 304°-305°, il mio triossi-flavone fonde a circa 265°: mentre l'acetil-derivato di Nierenstein fonde a 214° 217°. il mio triossi-flavone dà un triacetato fusibile a 190-192°.

Siccome alla ossicrisina di Nierenstein si deve attribuire la formula XIV di 1-3-4 triossi-flavone, al triossi-flavone da me preparato si dovrà per esclusione attribuire la formula XV di 1-2-3-triossi-flavone.

***

Dimostrata così per il triossi-flavone da me ottenuto, la formula XV di 1-2-3-triossi-flavone, ne risulta che quando si fa la saponificazione del 2-3-4-6-tetra-metossi-benzoil-acetofenone con acido iodidrico, dopo che è stato demetilato e trasformato in tetra-ossi-benzoil-acetofenone, l'ossidrile enolico della catena tricarbonica deve avere eliminato acqua, *non* coll'ossidrile fenico della posizione 2, ma con quello che sta nella posizione 6, perchè si forma *soltanto* il 1-2-3-triossi-flavone.

Questa formazione di uno solo dei due triossi-flavoni che teoricamente dovrebbero formarsi, potrebbe trovare una spiegazione se si attribuisce ad una influenza sterica. L'ossimetile della posizione 2 essendo rinchiuso fra la catena tricarbonica (in posizione 1) e l'ossimetile che sta in posizione 3, si saponifica più difficilmentè dell'ossimetile della posizione 6 il quale ha vicina la posizione 5 libera. Quando si tratta con acido iodidrico il 2-3-4-6-tetrametossi-benzoii-acetofenone (formula XIII) l'ossimetile in posizione 6 è, dei quattro, il *primo* ad essere trasformato in ossidrile e quindi elimina subito acqua con l'ossidrile enolico della catena tricarbonica per formare il nucleo del cromone.

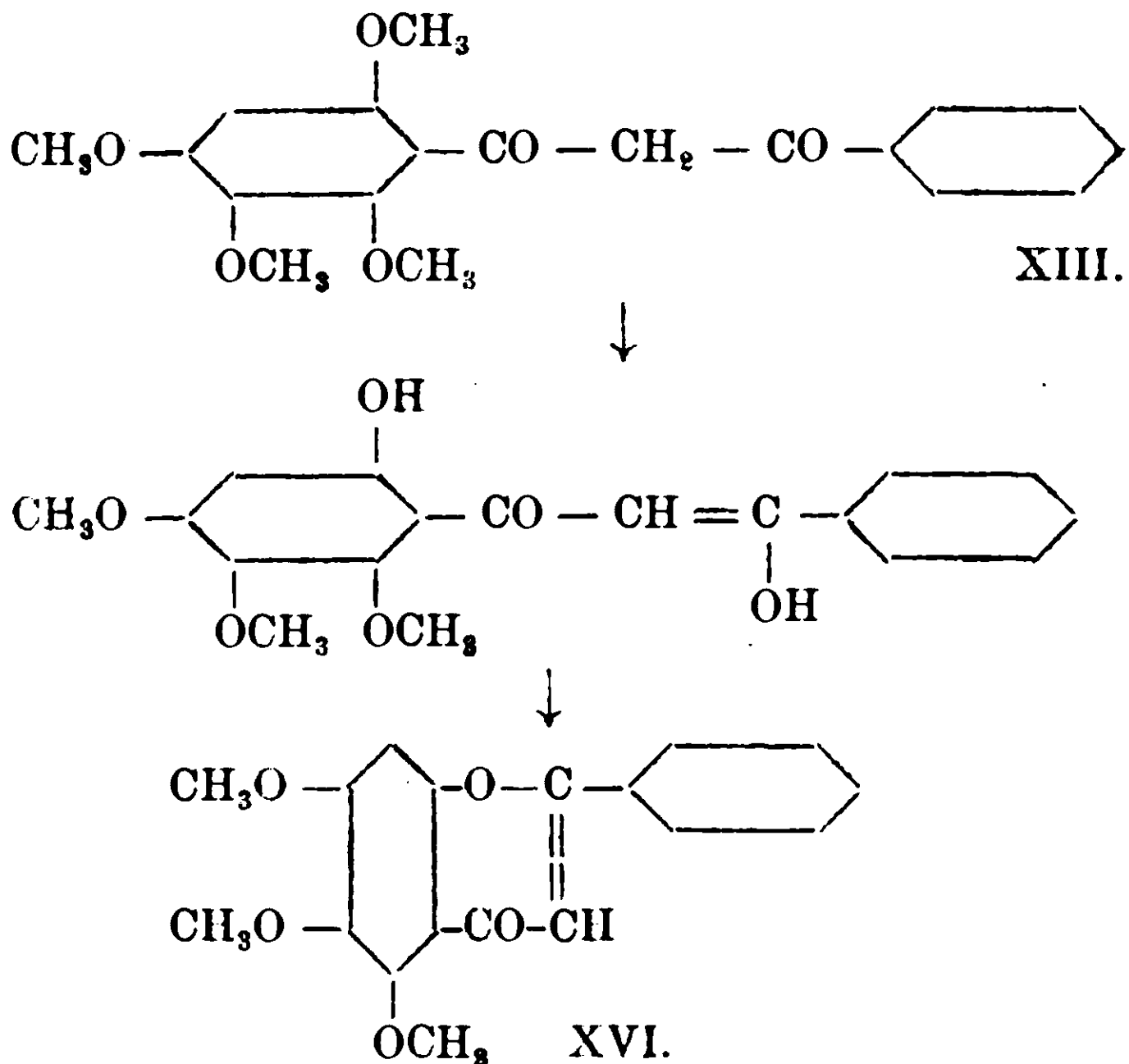
Perciò quando si fa la demetilazione parziale, aggiungendo il tetrametossi-benzoil-acetofenone all'acido iodidrico bollente senza riscaldare ulteriormente, si forma il 1-2-3-trimetossi-flavone della formula XVI, che io infatti ho potuto isolare:

$$CH_3O-C_6H(OCH_3)_3-CO-CH_2-CO-C_6H_5 \quad \text{XIII.}$$

$$\downarrow$$

$$CH_3O-C_6H(OH)(OCH_3)_2-CO-CH=C(OH)-C_6H_5$$

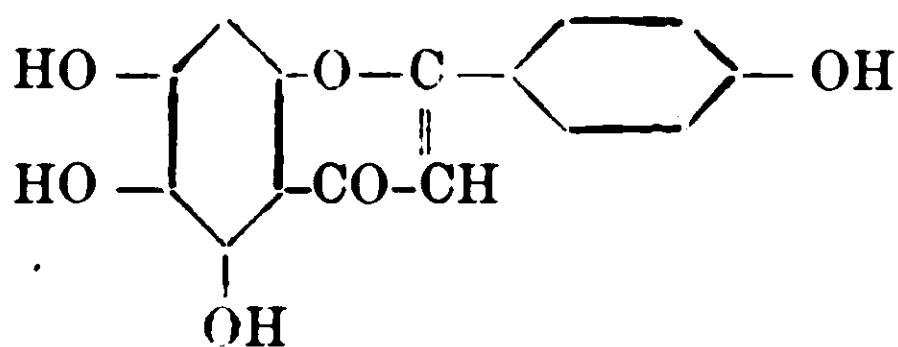
$$\downarrow$$

$$\text{flavone: } (CH_3O)_2(OCH_3)C_6H\langle{}^{O-C-C_6H_5}_{CO-CH}\rangle \quad \text{XVI.}$$

Da questo. per ulteriore azione dell'acido iodidrico, si ottiene poi il 1-2-3-triossi-flavone.

Comunque si interpreti, resta però il fatto che quando si saponifica con acido iodidrico il 2-3-4-6-tetrametossi-benzoil-acetofenone, si forma *soltanto* il 1-2-3-triossi-flavone.

Niente allora impedisce di ammettere che una reazione simile avvenga quando dal 2-3-4-6-4'-pentametossi-benzoil-acetofenone (formula I) si passa al flavone corrispondente.

Anche in questo caso la eliminazione di acqua dovrà analogamente avvenire fra l'ossidrile enolico della catena tricarbonica e l'ossidrile della posizione 6: il flavone che si forma (che dimostrai identico alla Scutellareina) dovrà perciò avere la formula III di 1-2-3-4'-tetraossi-flavone.

$$(HO)_2(OH)C_6H\langle{}^{O-C-C_6H_4-OH}_{CO-CH}\rangle$$

PARTE SPERIMENTALE.

2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone. — Si può preparare questa sostanza col metodo che descrissi alcuni anni fa ([1]) cioè facendo agire il cloruro di acetile in presenza di cloruro di alluminio sublimato sul 1-2-3-5 tetrametossi-benzolo, disciolto nel solfuro di carbonio. In questa reazione, per l'azione saponificante del cloruro di alluminio, si formano come prodotti secondari della reazione, un etere trimetilico e, quando si riscalda, anche un etere dimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

Più tardi ([2]) con metodo analogo, facendo agire il cloruro di propionile sul medesimo 1-2-3-5 tetrametossi-benzolo ([3]) ottenni un etere trimetilico e l'etere tetrametilico del 2-3-4-6-tetraossi-propiofenone e col cloruro di benzoile ebbi un etere trimetilico e l'etere tetrametilico del 2-3-4-6-tetraosssi benzofenone.

Recentemente Nierenstein ([4]) ha preparato il 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone metilando con solfato dimetilico o con diazometano il 2-3 4-6-tetraossi-acetofenone che aveva ottenuto trattando il 1-2-3-5-tetraossi-benzolo di Oettinger ([5]) con cloruro di zinco e acido acetico. Metilando questo 2-3-4 6-tetraossi-acetofenone in diverse condizioni, Nierenstein potè avere ancora un etere dimetilico e due eteri trimetilici isomeri.

Nierenstein non conosceva certamente i miei lavori precedenti sull'argomento. Altrimenti avrebbe fatto notare alcune discordanze fra i punti di fusione trovati per i suoi composti e quelli indicati per i composti preparati da me.

La discordanza è notevole sopratutto per il *2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone* del quale io indicai il punto di fusione 43-45°, mentre, secondo Nierenstein, fonde a 92-93°.

([1]) Bargellini e Bini, Gazz. Chim. Ital., *41* (2) 1 (1911) — C. B. 1911 (1) 392.

([2]) Bargellini, Gazz. Chim. Ital., *45* (1) 85 (1915) — C. B. 1915 (1) 1113.

([3]) La preparazione del 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo è descritta nelle mie due Note sopra citate. Cfr. Will, B., *21*, 607 (1888).

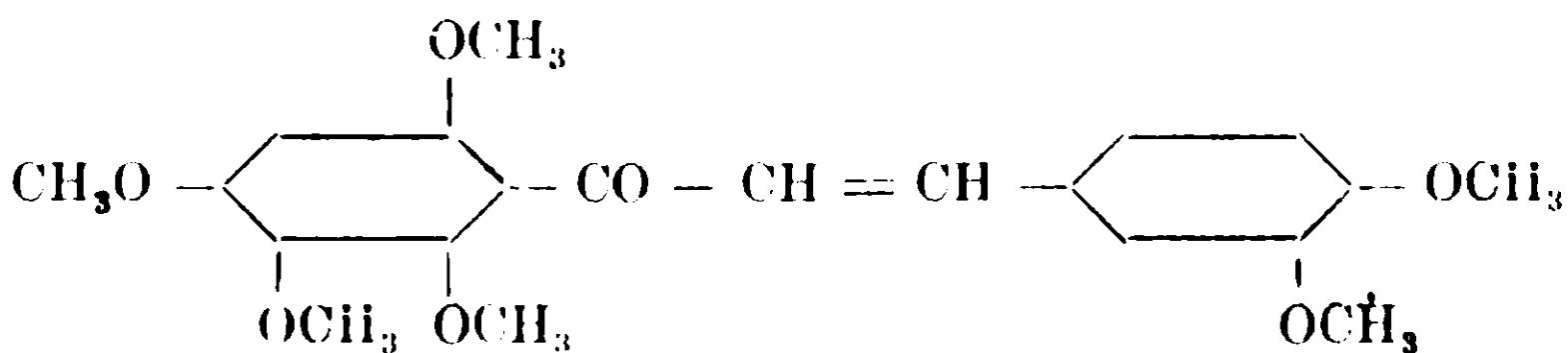
([4]) Nierenstein, Soc., *111*, 4 (1917) — C. B. 1917 (2) 56.

([5]) Oettinger, M., *16*, 256 (1895).

Ho avuto molte volte occasione di preparare questo composto ed ho sempre adoprato il prodotto bollente intorno a 310°, fusibile a circa 45°. Ora l'ho sottoposto ad una serie di accurate cristallizzazioni dall'alcool diluito e sono arrivato ad averlo col punto di fusione 48-50°, cioè sempre ben lontano dal punto di fusione 92-93° indicato da Nierenstein.

Non si può spiegare facilmente questa grande differenza. Se si pensa però alla facilità con la quale si formano composti metilati al carbonio quando si metila la floroglucina o i suoi derivati ed anche quando si metila il 1-2-3-5-tetraossi-benzolo o i suoi derivati [1] non mi sembra che sia da escludersi che il composto fusibile a 92-93° ottenuto da Nierenstein per diretta metilazione del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone e designato come 2-3-4-6 tetrametossi-acetofenone, possa essere invece un composto metilato al carbonio.

Per la migliore caratterizzazione di questo composto, rammenterò che nella mia prima Nota sull'argomento descrissi il suo *semicarbazone* (fusibile a 128-130°) e preparai inoltre il *2'-3'-4'-6'-tetrametossi-calcone* (fusibile a 74-75°) e il *4-2'-3'-4'-6'-pentametossi-calcone* (fusibile a 88-90°). In maniera analoga a quella descritta per questi due calconi, ho preparato ora anche il *3-4-2'-3'-4'-6'-esametossi-calcone* per condensazione dell'aldeide veratrica col mio 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone (fusibile a 50°).

```
                    OCH3
                     |
           ____________                     ____________
CH3O  -  <              >- CO - CH = CH - <              >- OCH3
           ‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾                     ‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾
          |          |                            |
        OCH3       OCH3                          OCH3
```

Questo calcone di color giallo chiaro fonde a 127-128° e si scioglie nell'acido solforico conc. con intensa colorazione rossa.

Per quanto riguarda gli eteri trimetilici, Nierenstein descrisse il *2-ossi-3-4-6-trimetossi-acetofenone* fusibile a 125-126° e il *6-ossi-2-3-4-trimetossi-acetofenone* fusibile a 164-165°. L'etere trimetilico che io

[1] Sono da rammentarsi per esempio le esperienze di Laire e Tiemann (B., *26*, **2030** (1893) intorno alla metilazione dell'iretolo (2-metossi-1-3-5-triossi-benzolo).

ottenni è, molto probabilmente, identico al 2-ossi-3-4-6-trimetossi-acetofenone: eppure, anche dopo molte cristallizzazioni dall'alcool diluito non fonde più alto di 106-108°.

Di questo etere trimetilico io preparai l'*acetil-derivato* (fusibile a 106°) e rammentai il *benzoil-derivato* (fusibile à 120-122°).

Condensando il mio etere trimetilico con aldeide veratrica, in presenza di idrato sodico, nelle condizioni descritte da Nierenstein, ho ottenuto ora il *2'-ossi-3'-4'-6'-3-4-pentametossi-calcone*, fusibile a 143° come quello che Nierenstein aveva descritto.

Riguardo all'etere dimetilico, il *2-6-diossi 3-4-dimetossi-acetofenone* di Nierenstein fonde a 166-168°, mentre per l'etere dimetilico che io avevo ottenuto avevo indicato il punto di fusione a 162-163°. Di questo etere dimetilico io avevo preparato l'*acetil-derivato*, fusibile a 110-112°.

Io credo in conclusione che, benchè ci sia qualche differenza nei punti di fusione, uno degli eteri trimetilici e l'etere dimetilico di Nierenstein siano identici a quelli che io avevo già descritti.

Aggiungerò infine che tanto l'etere tetrametilico quanto gli eteri di- e tri-metilico da me preparati si disciolgono nell'acido solforico conc. colorando in giallo le soluzioni: se queste si riscaldano, il colore passa al verde bruno e al violetto bleu.

Questa reazione colorata è probabilmente comune a tutti i derivati del 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo perchè, come già feci notare, la danno ancora gli eteri metilici del tetraossi-propiofenone e del tetraossi-benzofenone.

2-3-4-6-tetrametossi-benzoil-acetofenone (formula XIII). — Gr. 4 di 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone insieme con gr. 6 di benzoato di metile si disciolgono in circa 20 cc. di xilolo secco: dopo aver aggiunto gr. 0,77 di sodio metallico in piccoli grani, si riscalda la mescolanza in bagno di paraffina.

Vicino alla temperatura di ebollizione dello xilolo, cioè verso 140°, il sodio comincia a reagire e si forma poco a poco una massa pastosa rossa che bisogna agitare continuamente con una bacchetta di vetro per fare in modo che il sodio reagisca completamente. Dopo circa mezz'ora di riscaldamento non si vedono più granelli di sodio metallico e la reazione è finita.

Dopo raffreddamento si tratta la mescolanza con etere e con acido acetico assai diluito per decomporre il sale di sodio formatosi nella reazione. Si separa la soluzione eterea e si agita con soluzione di idrato sodico al 3 %.

Così nell'etere rimangono disciolti i prodotti che non hanno preso parte alla reazione mentre nella soluzione di idrato sodico rimane disciolto il dichetone.

Facendo passare una corrente di CO_2 attraverso questa soluzione alcalina, si deposita il tetrametossi-benzoil-acetofenone in fiocchi giallastri. Si raccoglie su filtro lavando con acqua. Rendita gr. 3,75.

Ho provato ancora a fare la condensazione col sodio metallico senza aggiungere lo xilolo come solvente: in questo caso però la massa si soprariscalda facilmente e si ottiene come prodotto della reazione il tetrametossi-benzoil-acetofenone più impuro, resinoso, rossastro e più difficile a purificarsi.

Il prodotto greggio della reazione si purifica sciogliendolo in alcool, facendo bollire la soluzione con carbone animale, filtrandola e aggiungendo poco a poco acqua fino a intorbidamento. Lasciando stare a temp. ordin., dopo qualche tempo cristallizza il composto in aghetti giallastri. Prima di sottoporlo all'analisi si purifica ancora, facendolo cristallizzare dall'alcool. Si ha così in cristallini prismatici sempre giallognoli che fondono a 110-112°.

La sostanza, seccata in essiccatore, fu analizzata.

Sostanza gr. 0.2104 ; CO_2 gr. 0,5104 ; H_2O gr. 0,1112.

Donde %:

Trovato: C 66,16 ; H 5,87.

Calcolato per $C_{19}H_{20}O_6$: C 66,28 ; H 5,81.

Il 2-3-4-6-tetrametossi-benzoil-acetofenone è insolubile nell'acqua, si scioglie facilmente nell'acido acetico, nell'acetone e nell'alcool caldo, non molto nell'alcool freddo.

In soluzione alcoolica, dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rossa.

Un cristallino della sostanza messo a contatto con acido solforico conc. si colora in rosso, mentre l'acido solforico si colora in giallo.

1-2-3-triossi-flavone *(formula XV)* **e suoi derivati acetilici.** — Riscaldando con acido iodidrico il tetrametossi-benzoil-acetofenone sopra descritto si ottiene facilmente il triossi-flavone corrispondente.

Gr. 4 del dichetone si riscaldano con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere insieme con 30-40 c. c. di acido iodidrico (bollente a 126°).

Dopo 3-4 ore di riscaldamento si versa il prodotto della reazione in una soluzione acquosa diluita di bisolfito sodico. Si deposita subito il flavone come polvere gialla che si raccoglie su filtro e si lava bene con acqua. Il prodotto così ottenuto è di colore giallo bruno e fonde decomponendosi a circa 260°.

Siccome non si può purificare bene facendolo semplicemente cristallizzare dall'alcool o da altri solventi, è meglio acetilarlo prima e dall'acetil-derivato puro ricavare per saponificazione il flavone puro.

Biacetato. — Gr. 4 di triossi-flavone impuro si riscaldano a ricadere a bagno di sabbia con gr. 8 di acetato sodico fuso e gr. 40 di anidride acetica. Dopo due ore di riscaldamento, si lascia raffreddare e si riprende con acqua il prodotto della reazione.

Rimane indisciolta una sostanza resinosa di colore scuro quasi nero, che in seno all'acqua poco a poco diventa solida e si trasforma poi in una polvere di colore grigio-cenere.

Questo prodotto grezzo della reazione si può purificare meglio di tutto facendolo cristallizzare dall'acido acetico diluito dopo ebollizione con carbone animale.

Per raffreddamento si deposita in aghetti giallognoli. (E' poco adatto l'alcool per purificarlo perchè lo scioglie troppo facilmente). Dopo un'altra cristallizzazione dall'acido acetico diluito, si può ottenere il prodotto puro in aghetti giallognoli fusibili a 198°-200°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante fu analizzata:

1) Sostanza gr. 0,2156; CO_2 gr. 0,5090; H_2O gr. 0,0790.

2) Sostanza gr. 0,2096; CO_2 gr. 0,4940; H_2O gr. 0,0774.

Donde %:

Trovato C 64,38, 64,28, H 4,07, 4,10.

Calcolato per $C_{19}H_{14}O_7$: C 64,40. H 3,95.

I risultati dell'analisi mostrano che il composto fusibile a 198°-200° è un *biacetil-derivato* del triossi-flavone.

Per l'ossidrile libero che contiene, il prodotto puro disciolto nell'alcool dà con cloruro ferrico una colorazione rossa.

Sottoposto a più forte acetilazione si trasforma in

Triacetato. — Gr. 3 di biacetato si riscaldano a ricadere con gr. 6 di acetato sodico (fuso di recente) e cc. 30 di anidride acetica

Dopo 7 8 ore di riscaldamento, si lascia raffreddare e si riprende con acqua. Rimane indisciolta una sostanza solida bianca, che si filtra e si lava bene con acqua. Si purifica facendola cristaliizzare più volte dall'alcool bollente, in cui si scioglie non così facilmente come il biacetato. Si ottiene in aghetti bianchi fusibili a 190-192°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0.2407 ; CO_2 gr. 0,5634 ; H_2O gr. 0,0877.

Donde %:

Trovato : C 63,83, H 4,06.

Calcolato per $C_{21}H_{16}O_8$: C 63,63, H 4,04.

Si scioglie con facilità nell'acido acetico caldo, meno facilmente nell'alcool. La soluzione alcoolica non dà colorazione con cloruro ferrico. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Tanto dal biacetil- quanto dal triacetil- derivato sopra descritti si può avere il corrispondente triossi-flavoue saponificandoli in soluzione acetica o alcoolica con acido solforico diluito: meglio si compie la saponificazione per riscaldamento con acido iodidrico bollente a 126°: l'acetil-derivato passa dapprima in soluzione, mentre, dopo qualche tempo, comincia a separarsi il flavone in granuli gialli. Dopo 1-2 ore di riscaldamento, il prodotto della reazione si versa in una soluzione acquosa di bisolfito sodico: il triossi-flavone si deposita come polvere cristallina gialla. Il prodotto greggio così ottenuto si purifica per cristallizzazione dall'alcool o dell'acido acetico.

Nell'alcool metilico o nell'alcool etilico si scioglie a caldo con un po' di difficoltà, però più facilmente della Scutellareina; e, come fa anche la Scutellareina, la sostanza disciolta a caldo non si cristallizza per raffreddamento. Per avere da queste soluzioni il flavone cristallizzato, occorre concentrarle molto, oppure, dopo aver fatta distillare una parte del solvente, aggiungere acqua fino a intorbidamento.

Nell'acido acetico la sostanza si scioglie più facilmente che nell'alcool: per aggiunta di acqua si deposita anche in questo caso la sostanza cristallina.

Facendo svaporare lentamente una soluzione nell'alcool metilico, la sostanza si deposita in piccoli cristallini gialli splendenti.

Dopo averlo seccato a 140° fino a peso costante, questo campione di sostanza ben cristallizzata, fu sottoposto all'analisi.

Sostanza gr. 0,2162; CO_2 gr. 0,5256; H_2O gr. 0,0740.

Donde %:

Trovato: C 66,30, H 3,80.

Calcolato per $C_{15}H_{10}O_5$: C 66,66. H 3,70.

La sostanza scaldata in tubo capillare, comincia verso 240-250° a imbrunirsi in alcuni punti. Fra 262 e 266° si fonde in un liquido rosso-bruno.

Si scioglie pochissimo nell'acqua bollente; però abbastanza da colorare leggermente in giallo la soluzione. Si scioglie invece facilmente in una soluzione acquosa di borace, colorandola intensamente in giallo.

Nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio è pochissimo solubile.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie dando una soluzione colorata in giallo.

Nell'idrato sodico si scioglie con colorazione rossa bruna: col carbonato sodico dà invece una soluzione verde che dopo qualche tempo diviene rossa bruna.

In soluzione alcoolica, dà precipitato rossastro con acetato di piombo, con cloruro ferrico una colorazione verde-bruna e con idrato di bario una colorazione verde, come quella che dà in simili condizioni la Scuteilareina.

Inoltre, come per la Scuteilareina, aggiungendo una soluzione alcoolica di acetato di potassio alla soluzione alcoolica del triossi-flavone, si ha un precipitato verdastro.

Aggiungendo qualche goccia di acido solforico conc. ad una soluzione calda del triossi-flavone in acido acetico glaciale, si separa un composto cristallino rosso, analogo a quello che in simili condizioni si può avere dalla Scuteilareina.

Ho osservato inoltre che se alla soluzione alcoolica del triossi-flavone si aggiunge un pò di amalgama di sodio, si formano dei fiocchi verdi nella soluzione. Nello stesso modo si comporta la Scuteilareina, mentre altri flavoni con i quali ho provata la medesima reazione si comportano in modo differente: il 1-3-4'-triossi-flavone (Apigenina) e il 2-3-diossi-flavone (ottenuto dall' ossi-idrochinone) danno colorazione rossa; col 1-3-3'-4'-5'-penta-ossi flavone si ha invece separazione di fiocchi rossi bruni.

La formazione di fiocchi verdi con amalgama di sodio è dunque probabilmente una reazione caratteristica dei flavoni che contengono

tre ossidrili vicini nel nucleo del benzo-pirone; se tre ossidrili sono vicini invece nell'altro anello benzenico (come sono nel 1-3-3'-4'-5' penta-ossi-flavone) non si formano fiocchi verdi ma rossi-bruni.

Se questo è vero, la ossicrisiua (1-3-4-triossiflavone) non dovrebbe dare questa reazione che è data invece nettamente dal suo isomero, il 1-2-3-triossi-flavone.

Se veramente la separazione di fiocchi verdi con amalgama di sodio è una reazione caratteristica dei flavoni contenenti tre ossidrili vicini nel nucleo del benzo-pirone, questa reazione potrebbe essere utilizzata per avere qualche indizio sulla costituzione di altri flavoni o flavonoli naturali, (Gossipetina. Quercetagetina, ecc.) nei quali è ancora incerta la posizione che gli ossidrili occupano nell'anello benzo-pironico.

L'argomento merita di essere studiato meglio: mi limito per ora ad accennarlo.

Eteri metilici del 1-2-3-triossi-flavone.

Etere dimetilico. — La eterificazione del triossi-flavone in soluzione alcalina con ioduro di metile o con solfato dimetilico non dà buoni resultati: si forma sempre come prodotto della reazione una sostanza resinosa rossastra che è probabilmente un miscuglio di diversi eteri metilici.

La eterificazione riesce bene invece col diazometano, ma anche usando un eccesso di questo, si forma solo un etere dimetilico.

Ad una soluzione eterea di diazometano (preparato decomponendo con idrato potassico il nitroso-metil-uretano) si aggiunge a piccole porzioni un grammo di triossi-flavone ben secco.

Questo, che è quasi insolubile nell'etere, si scioglie invece poco a poco nella soluzione di diazometano mentre si svolge azoto. Quando il triossi-flavone è tutto disciolto, si fa distillare l'etere con l'eccesso di diazometano.

Rimane un residuo solido giallognolo che si scioglie nell'alcool. Aggiungendo poco a poco acqua alla soluzione alcoolica bollente, si separa il prodotto cristallino.

Dopo un'altra cristallizzazione dall'alcool metilico caldo, si ottiene il prodotto puro in aghetti giallognoli fusibili a 155-156°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Sostanza gr. 0,1152 : CO_2 gr. 0,2900 ; H_2O gr. 0,0505.

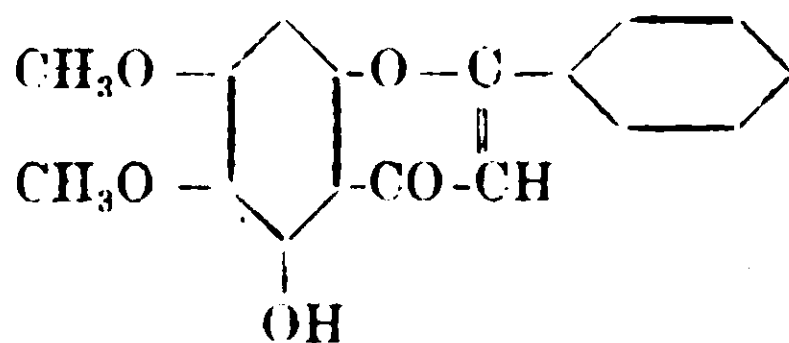
Donde %:

Trovato : C 68,65, H 4,87.

Calcolato per $C_{17}H_{14}O_5$: C 68,45, H 4,70.

La sostanza contiene ancora un ossidrile fenico libero : in soluzione alcoolica dà con poco cloruro ferrico colorazione rossa la quale con eccesso di cloruro ferrico passa al verdastro.

D'accordo col fatto, ormai in tanti casi constatato, che il più difficile a eterificarsi è l'ossidrile fenico in posizione orto alla catena laterale contenente il CO, a questo etere dimetilico si dovrà assegnare la formula :

```
CH3O — /\ -O — C — <C6H5>
       |  |       ‖
CH3O — \/ -CO - CH
       |
       OH
```

Etere trimetilico (formula XVI). — Gr. 2 di tetrametossi-benzoilacetofenone si versano in 20 cc. di acido iodidrico (bollente a 126°) scaldato all'ebollizione. Si toglie subito la fiamma e si mescola con una bacchetta di vetro : quando il liquido è freddo, si aggiunge una soluzione acquosa di SO_2. Si separa una sostanza fioccosa colorata in giallo che si raccoglie e poi si cristallizza dall'alcool diluito bollente. Dopo una nuova cristallizzazione dall'alcool si ottiene in aghetti lanosi leggeri fusibili a 165-166°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2005 : CO_2 gr. 0,5070 ; H_2O gr. 0,0923.

Donde %:

Trovato : C 68,96, H 5,11.

Calcolato per $C_{18}H_{16}O_5$: C 69.23, H 5.11.

In soluzione alcoolica non dà colorazione con cloruro ferrico.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

Sul 1-3-2'-triossi-flavonolo.

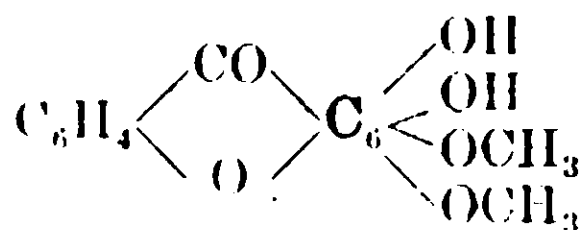
Ricerche per la sintesi della Datiscetina

Nota di G. BARGELLINI e E. PERATONER.

Dalla *Datisca cannabina* fu estratto [1] un glucoside (*Datiscina*) il quale per azione degli acidi si scinde in *Datiscetina* [2] e ramnosio [3].

Crediamo inutile di riferire qui tutte le ricerche che furono eseguite per chiarire la costituzione della Datiscetina. La letteratura chimica sull'argomento è piena di incertezze: la Datiscetina pura fonde a 237° oppure a 268-269°? contiene o no gruppi metossilici? la sua formula greggia è $C_{15}H_{10}O_6$ oppure $C_{15}H_{12}O_6$?

Tali contraddizioni sono dovute probabilmente al fatto che sotto lo stesso nome di Datiscetina sono stati studiati e descritti due composti differenti, contenuti tutti e due insieme come glucosidi nella Datisca cannabina, oppure contenuti nella pianta in due diversi stadi di sviluppo: uno è forse il composto fusibile a 237° della formula $C_{15}H_{12}O_6$ al quale Schunck e Marchlewski [4] avevano attribuito la formula di diossi-dimetossi-xantone

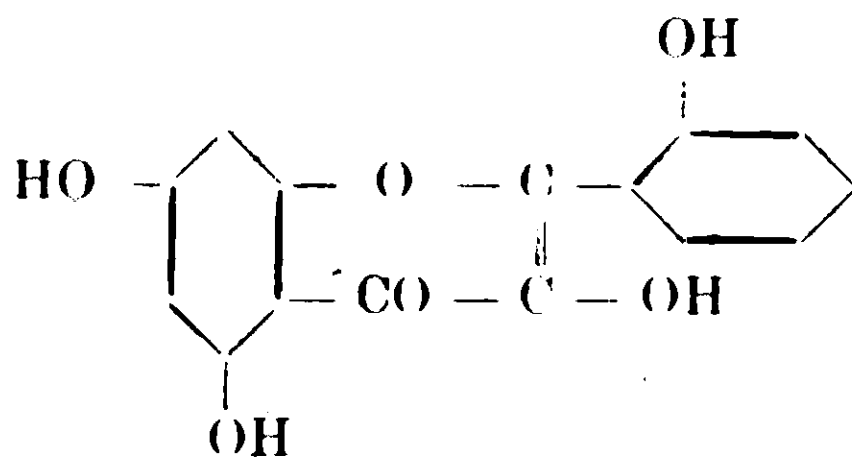
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\rangle C_6 \begin{cases}OH\\OH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

l'altro dev'essere invece il composto fusibile a 268-269° della formula $C_{15}H_{10}O_6$ privo di metossili, che fu studiato prima da Korczinski e Marchlewski [5] e poi da Leskiewics e Marchlewski [6] i quali gli attribuirono la formula di 1-3-2'-triossi-flavonolo.

(1) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. (2) *3*, 277 (1816).
(2) Stenhouse. A., *98*, 167 (1856).
(3) Schunck e Marchlewski, A. *278*, 351 (1894).
(4) Schunck e Marchlewski, A., *277*, 261 (1894) — *278* 346 (1894).
(5) Korczinski e Marchlewski, Anzeiger d. Akad. Krakau, 1906, 95 — C. B. 1906 (2) 1265.
(6) Leskiewics e Marchlewski. B, *47*, 1599 (1914) — C. B. 1914 (2) 141.

OH

HO — O — C —

CO — C — OH

OH

D'accordo con questa formula, la Datiscetina di Korczinski e Marchlewski *a*) dà un tetra-acetil-e un tetra-benzoil-derivato, *b*) per scissione con alcali dà acido salicilico, *c*) per trattamento con bromo in soluzione acetica dà acido bromo-salicilico e tribromo-floroglucina.

La formula scritta sopra appare quindi molto probabile per la Datiscetina di Korczinski e Marchlewski: se ancora non è da ritenersi affatto sicura, pure ci offre un punto di appoggio per poter tentare la via della sintesi, come quella che più sicuramente può portare a decidere se la formula proposta sia esatta o no.

Noi abbiamo perciò eseguite alcune esperienze con lo scopo di preparare sinteticamente il 1-3-2'-triossi-flavonolo onde poterlo confrontare con la Datiscetina di Korczinski e Marchlewski.

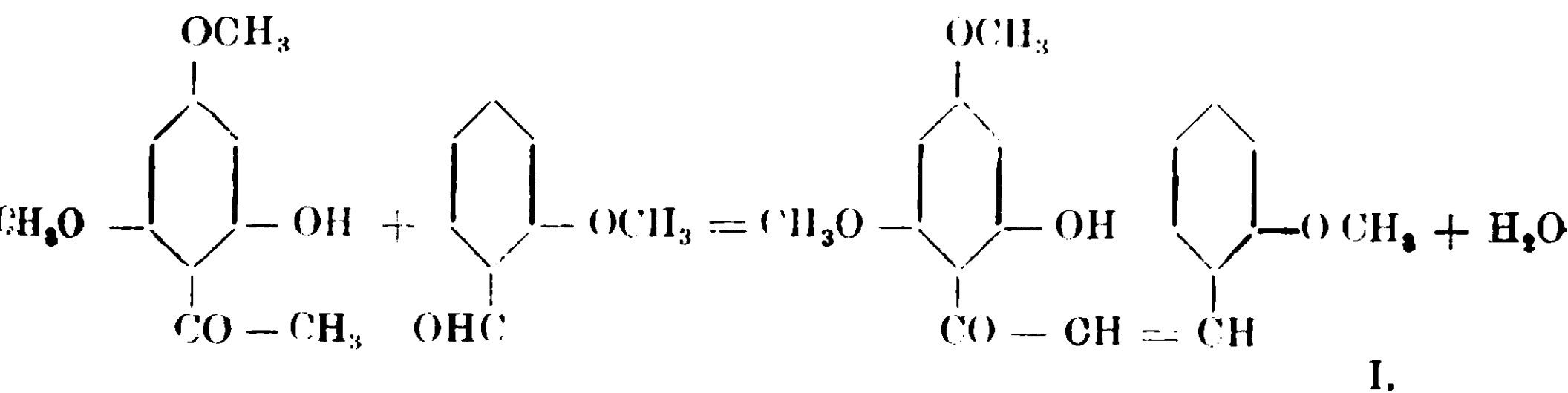
Il metodo migliore per preparare gli ossi-flavonoli è quello di v. Kostanecki [1] fondato sulla capacità dei calconi di trasformarsi in flavanoni per azione degli acidi diluiti e sulla trasformabilità dei flavanoni in flavonoli, passando per gli isonitroso-derivati.

Per giungere al 1-3-2'-triossi-flavonolo, noi preparammo prima di tutto il *2'-ossi-4'-6'-2-trimetossi-calcone* (formula I) condensando, in presenza di alcali, il 2-ossi-4-6-dimetossi-acetofenone con l'etere metilico dell'aldeide salicilica:

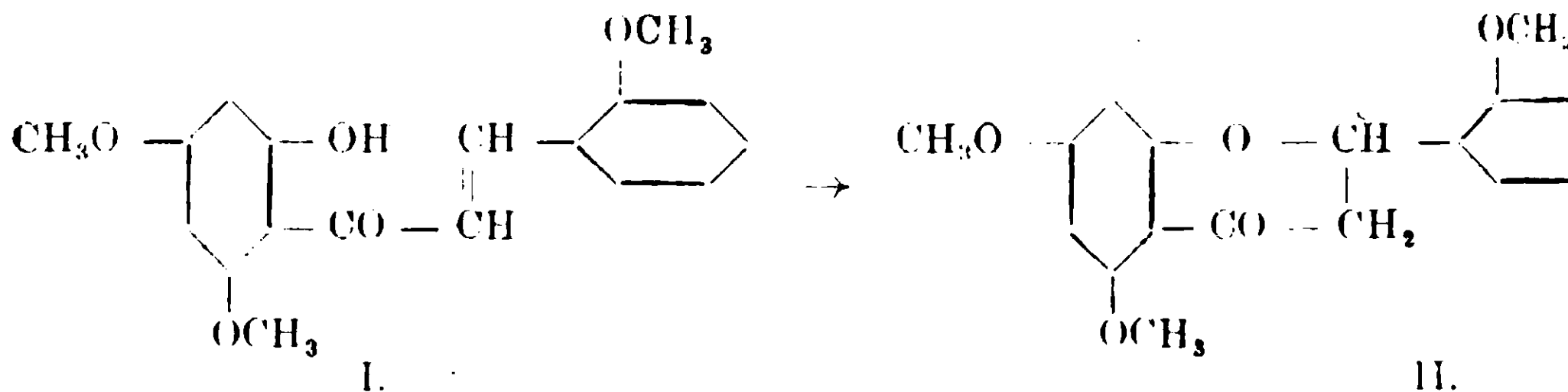
OCH_3 $\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad$ OCH_3

CH_3O — — OH + — OCH_3 = CH_3O — — OH $\quad$ —OCH_3 + H_2O

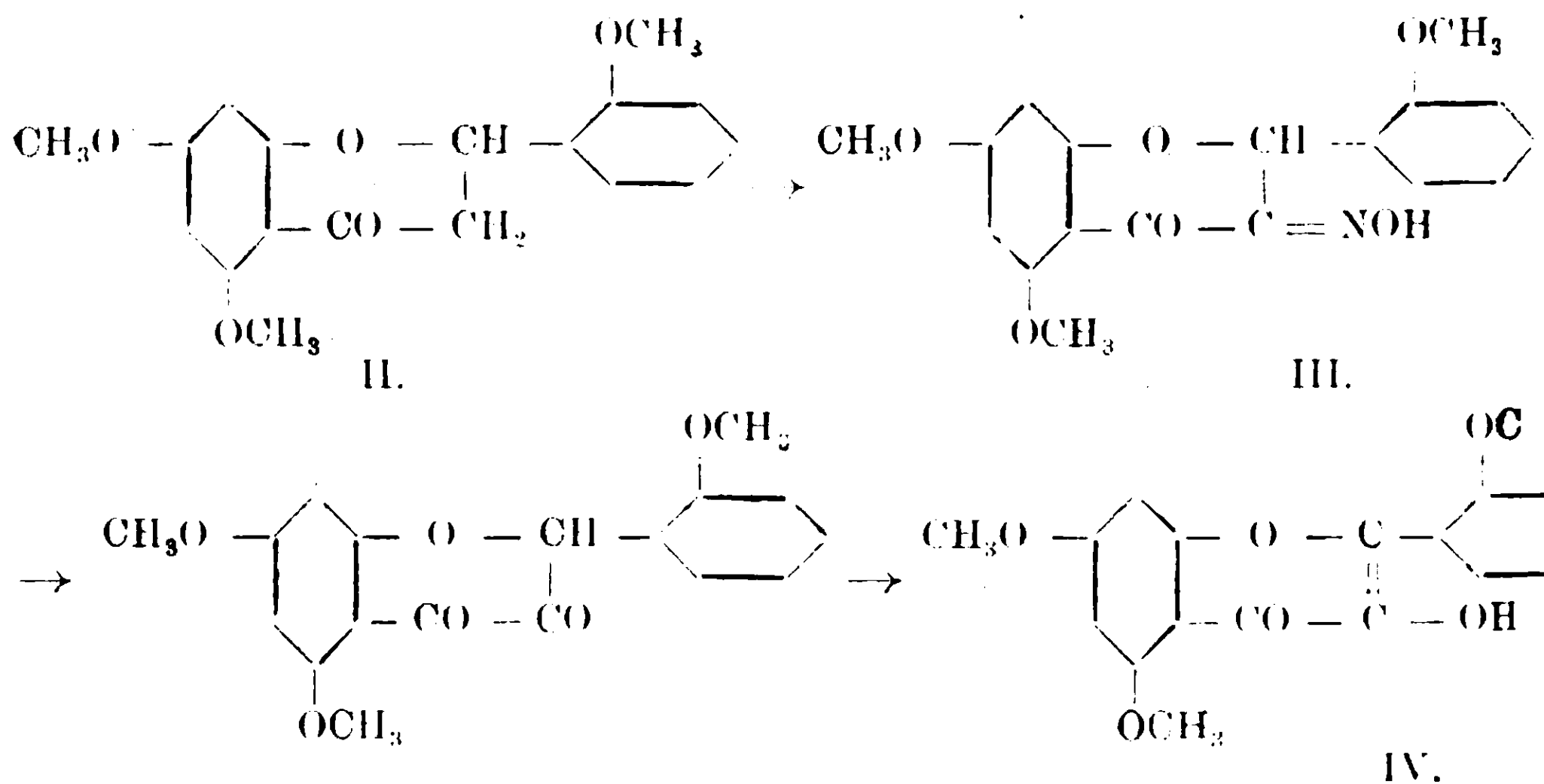
$CO - CH_3$ $\quad$ OHC $\qquad\qquad\qquad$ $CO - CH = CH$

I.

([1]) v. Kostanecki, B., *37*, 773 (1904).

Questo calcone giallo per ebollizione con acido cloridrico diluito in soluzione alcoolica si trasforma, parzialmente, nel corrispondente *flavanone*, incoloro (formula II).

OCH_3 — CH_3O — OH — CH = CH — CO — OCH_3 I.   → OCH_3 — CH_3O — O — CH — CH_2 — CO — OCH_3 II.

Il flavanone trattato con nitrito di amile, dà l'*isonitroso-flavanone* (formula III) il quale, riscaldato in soluzione acetica con acido solforico diluito si trasforma nel *1-3-2'-trimetossi-flavonolo* (formula IV)

OCH_3 — CH_3O — O — CH — CH_2 — CO — OCH_3 II.   → OCH_3 — CH_3O — O — CH — C = NOH — CO — OCH_3 III.

→ OCH_3 — CH_3O — O — CH — CO — CO — OCH_3 →   OC — CH_3O — O — C = C — OH — CO — OCH_3 IV.

Questo trimetossi-flavonolo dovrebbe essere identico ad un etere trimetilico della Datiscetina di Korczinski e Marchlewski.

Siccome però non è stato preparato ancora nessun etere metilico della Datiscetina, non si può per ora dir nulla su questa identità.

Bisognerà saponificare con acido iodidrico il composto da noi ottenuto per avere il 1-3-2'-triossi-flavonolo: soltanto allora sarà possibile un confronto fra il composto sintetico e quello naturale e si potrà decidere se alla Datiscetina si deve veramente attribuire la formula di Leskievics e Marchlewski.

Le nostre ricerche erano arrivate a questo punto [1] quando scoppiò la guerra, che ci ha impedito di continuarle e di pensare prima d'ora alla loro pubblicazione.

Siccome ci manca ora il materiale per ricominciare da capo il lavoro e per portarlo a termine, preferiamo per ora di pubblicare senz'altro le esperienze eseguite, con la speranza di poter presto ritornare sull'argomento e di poter dire la parola risolutiva riguardo alla costituzione della Datiscetina.

PARTE SPERIMENTALE.

2'-ossi-4'-6'-2-trimetossi-calcone.

(formula I).

Questo calcone fu preparato col solito metodo di preparazione dei calconi, condensando l'aldeide o-metossi-benzoica [2] col 2-ossi-4-6-dimetossi-acetofenone [3] in presenza di idrato sodico.

Gr. 5 di 2-ossi-4-6-dimetossi-acetofenone si disciolgono insieme con gr. 3,5 di aldeide o-metossi-benzoica in 25 cc. di alcool ed alla soluzione si aggiungono poco a poco 15 cc. di soluzione di idrato sodico al 50 %. Il liquido che si colora subito in rosso arancio si lascia stare a temp. ordinaria per circa 24 ore. Si separa il sale sodico del calcone che si decompone a freddo con acido cloridrico molto diluito: così si ha il calcone, che si purifica per cristallizzazione dall'alcool metilico bollente. Il prodotto puro è di color giallo-canario e fonde a 106-108°.

Dopo essiccamento a 100° fu analizzato.

Sostanza gr. 0,1846	CO_2 gr. 0,4675	H_2O gr. 0,0987
Donde %	Trovato C 69,07	H 5,98
$C_{18}H_{18}O_5$	Calcolato C 68,80	H 5,70

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione rosso-arancio.

(1) Furono presentate come tesi di Laurea in Chimica di Emilio Peratoner nella R. Università di Roma, nel giugno 1915.

(2) Katschalowsky e Kostanecki, B., *37*, 2347 (1904).

(3) Friedländer e Schnell, B. *30*, 2152 (1897) — v. Kostanecki e Tambor, B., *32*, 2262 (1899).

1-3-2'-Trimetossi-flavanone.

(formula II).

La trasformazione del calcone in flavanone per riscaldamento con acido cloridrico diluito presenta delle difficoltà perchè, come sempre avviene in simili reazioni, la trasformazione è soltanto parziale e resta poi molto difficile separare il fllavanone formatosi dal calcone che rimane inalterato,

Gr. 4 di calcone si sciòglie in 200 cc. di alcool e alla soluzione si aggiunge tanto acido cloridrico diluito (1 p. di ac. cloridrico couc. comm. in 2 p. di acqua) finchè a freddo si ha intorbidamento permanente. Il liquido così ottenuto si riscalda a b. m. a ricadere per 24-30 ore.

Per ricavare dopo il riscaldamento il flavanone formatosi. si può mettere a profitto la proprietà che ha il calcone di essere più facilmente solubile del flavanone nell'alcool a 95°, e di essere invece più difficilmente solubile nell'alcool diluito.

Perciò al liquido rosso che si ottiene dopo il riscaldamento si aggiungono 2- cc. di acqua e si filtra la resina rossa che si separa da prima Al liquido filtrato si aggiungono altri 2-3 cc. di acqua e si filtra il calcone che si separa.

Si ripete l'operazione 3 o 4 volte finchè l'aggiunta di acqua produce un precipitato quasi del tutto bianco.

Allora si aggiunge un eccesso di acqua e si estrae tutto con etere. Dopo aver fatto distillare l'etere, il residuo (costituito da flavanone mescolato con un po' di calcone che ancora era rimasto nel liquido) si fa cristallizzare da poco alcool bollente. Per raffreddamento si deposita cristallizzato in aghetti il flavanone bianco giallognolo, mentre quasi tutto il calcone rimane disciolto nell'alcool.

Ripetendo più volte la cristallizzazione dall'alcool si ottiene infine il flavanone cristallizzato in aghetti perfettamente bianchi, fusibili a 124-125°.

La rendita però non è grande, perchè per la separazione del flavanone dal calcone che rimane inalterato, bisogna perdere molta sostanza.

Da gr. 4 di calcone p. es. ottenemmo appena 1 gr. di flavanone.

Il flavanone, seccato a 100° fu analizzato:

Sostanza gr. 0,1942	CO_2 gr. 0,4890	H_2O gr. 0,1036
Donde %	Trovato C 68,64	H 5,92
$C_{18}H_{18}O_5$	Calcolato C 68,80	H 5,70

Nell'ac. solforico conc. si scioglie con colorazione gialla bruna.

1-3-2'-trimetossi-isonitroso-flavanone.

(formula III).

In una soluzione calda di 2 gr. di flavanone in circa 200 cc. di alcool si aggiunge a goccia a goccia 2 gr. di nitrito di amile e nello stesso tempo, pure a poco a poco, 30 cc. di ac. cloridrico conc. comm. Dopo che la soluzione è raffreddata si diluisce con acqua e si estrae con etere: la soluzione eterea a sua volta si estrae con una soluzione diluita di idrato sodico. Così nell'etere rimane disciolto il flavanone inalterato mentre nell'idrato sodico si discioglie l'isonitroso-derivato. Acidificando la soluzione alcalina con acido acetico, si ha un precipitato cristallino di colore leggermente giallo. Si filtra e si cristallizza dal benzolo caldo. Fonde decomponendosi a 189-190°.

Dopo essiccamento a 100° fu analizzato.

Gr. 0,221 di sostanza dettero cc. 8,2 di N a 17° e 757 mm.

Donde %	Trovato N 4,26
$C_{18}H_{17}O_6N$	Calcolato N 4,08

1-3-2'-trimetossi-flavonolo.

(formula IV).

L'isonitroso-derivato si discioglie in poco acido acetico: alla soluzione si aggiunge acido solforico diluito (al 10 %) fino a intorbidamento e si riscalda il liquido all'ebollizione per 15-20 minuti.

Il flavonolo si deposita in parte per raffreddamento, in parte aggiungendo qualche cc. di acqua al liquido filtrato.

Il prodotto greggio così ottenuto si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool, dall'acido acetico diluito o dal benzolo bollente.

Aghetti di color giallo chiaro fusibili a 158-160°.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla e la soluzione mostra intensa fluorescenza verde. È da notarsi in proposito che la datiscetina in soluzione solforica è fluorescente.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Composti del nichel monovalente.

Nota II di I. BELLUCCI.

In una Nota pubblicata in questa Gazzetta ([1]) ho esposto i risultati di ricerche da me eseguite, insieme al laureando R. Corelli, nel campo dei cianosali del nichel, ricerche che hanno condotto ad affermare per la prima volta che il nichel stesso può nettamente funzionare da monovalente.

Ho difatti dimostrato che la colorazione rossa, messa per primo in rilievo da Papasogli fino dal 1879 ([2]), che assumono le soluzioni acquose gialle degli ordinari nichelocianuri, derivati dal nichel bivalente, quando vengano opportunamente sottoposte a processi di riduzione, dipende dalla formazione di cianosali rossi derivati dal nichel monovalente. Trattasi cioè nel caso speciale del processo di riduzione $NiX_2 \rightarrow NiX$ e non come per l'innanzi era stato affermato da T. Moore ([3]), e ripetuto quindi da tutti i trattati, della formazione di composti cianurati del nichel del tipo Ni_3X_2, inferiori alla forma monovalente.

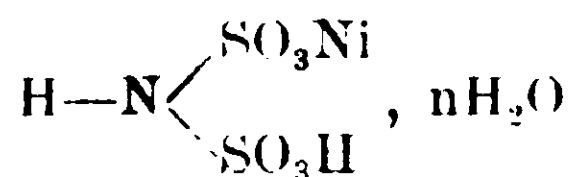
Seguendo le modalità indicate nella Nota su ricordata, dalla soluzione del nichelocianuro $NiCy_4K_2$, ridotta con amalgama alcalina, ho potuto allora isolare ed analizzare direttamente il cianosale rosso $NiCy_3K_2$ e, acidificando la soluzione di quest'ultimo, precipitare e caratterizzare il cianuro NiCy, di colore rosso arancio, fioccoso, composti entrambi del nichel monovalente.

Mi è qui gradito ricordare che i risultati di queste mie ricerche hanno avuto in seguito un'autorevole conferma da parte del Prof. Tschugaeff, il cui nome, insieme a quello dell'ormai famosa gliossimina, è già perennemente legato alla chimica del nichel. Difatti, un anno dopo dalla mia ricordata pubblicazione, è comparsa una breve nota di Tschugaeff e Iehlopin ([4]), intitolata « su qualche

([1]) Gazz. Chim. Ital. *43*, II, 569 (1913).
([2]) Gazz. Chim. Ital. *9*, 509 (1879).
([3]) Chemical News *68*, 295 (1893) *71*, 81 (1895).
([4]) Comptes Rendus *159*, 62 (1914).

composto del nichel monovalente », nella quale questi AA., proseguendo uno studio generico sopra l'azione riducente degli idrosolfiti, riferiscono che mescolando secondo rapporti equimolecolari idrosolfito e nitrito sodico in soluzione concentrata ed aggiungendo poi a tale miscela, dopo un determinato tempo, la soluzione di un sale di nichel, si produce un'intensa colorazione violetta (ovvero anche bleu a seconda delle proporzioni del sale di nichel aggiunto). Essi non sono riusciti ad ottenere la sostanza violetta pura, tuttavia hanno potuto accertarsi che essa contiene il nichel allo stato monovalente perchè trattata con cianuro potassico ha cambiato il colore dal violetto al rosso, generando cioè il cianosale rosso $NiCy_3K_2$. Questa soluzione rossa è stata dai detti AA. titolata iodometricamente, vale a dire secondo lo stesso metodo analitico da me già prescelto ed usato, mostrando che effettivamente il nichel era in essa contenuto allo stato monovalente.

Alla sostanza violetta Tschugaeff e Ichlopin hanno, con ogni riserva, assegnato la formula:

$$H{-}N\begin{cases} SO_3Ni \\ SO_3H \end{cases} , nH_2O$$

secondo la quale si tratterebbe, come vedesi, di un sale del nichel monovalente, derivato dall'acido imidosolfonico $HN(SO_3H)_2$.

Aggiungendo in atmosfera di idrogeno, idrato sodico ad una soluzione del sale ora ricordato essi hanno poi ottenuto un precipitato bleu, che, lavato a più riprese con acqua sempre in ambiente inerte, conteneva soltanto nichel, ossigeno ed idrogeno; onde gli AA. hanno concluso trattarsi dell'idrato $NiOH$. Quest'ultimo precipitato, straordinariamente alterabile all'aria, solubile nel cianuro potassico con formazione del cianosale rosso del nichel monovalente, non può essere liberato dall'eccesso di acqua senza decomporsi. Trattato a sua volta con solfuro di sodio ha dato un solfuro nero che, accuratamente lavato fuori del contatto dell'aria ed analizzato ancora umido, ha fornito agli AA. suddetti risultati sensibilmente corrispondenti alla formola Ni_2S.

Si fermano a questo punto le ricerche dello Tschugaeff che è da augurarsi questi prosegua con la sua grande abilità. Trattasi, come

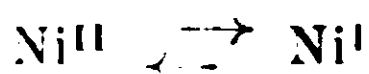
vedesi, di un nuovo metodo che rende accessibile, a spese del potere riduttore dell'idrosolfito, la preparazione di taluni derivati del nichel monovalente, metodo del tutto indipendente da quello, in verità più semplice e di meccanismo molto più chiaro, che conduce ai cianosali rossi che hanno formato e formano oggetto delle mie ricerche.

Lasciando in disparte il supposto sale dell'acido imidosolfonico, su rammentato, presenta certamente grande interesse che lo Tschugaeff abbia definito l'esistenza dell'idrato Ni(OH) e del solfuro Ni_2S, i quali messi a lato del cianuro **NiCy** e del cianosale $NiCy_3K_2$ da me caratterizzati, formano già una serie notevole di composti a rappresentare quella monovalenza del nichel rimasta fino a poco tempo fa del tutto nascosta.

Finora si hanno i seguenti composti:

Ni(OH)	insolub.	— bleù
Ni_2S	»	— nero
NiCy	»	— rosso-arancio
$NiCy_3K_2$	solub.	— rosso.

I composti cianurati col loro colore rosso restano, per ora almeno, i più caratteristici del nichel monovalente, e difatti ho sopra ricordato come lo stesso Tschugaeff sia ricorso, mercè il cianuro potassico, a trasformare nel cianosale rosso $NiCy_3K_2$ i composti da lui ottenuti e dal comparire dalla colorazione rossa abbia potuto per l'appunto dedurre un primo sicuro indizio che quelli contenevano il nichel allo stato monovalente. I detti composti cianurati, di preparazione molto semplice e rapida, si prestano inoltre bene, come ho già avuto occasione di rilevare nella mia prima Nota (loc. cit.), anche ad una esperienza di lezione, che riesce evidentissima per i marcati cambiamenti di colore, allo scopo di dimostrare nella chimica del nichel il nuovo reciproco passaggio:

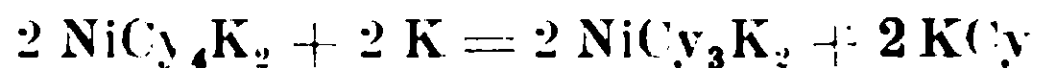
$$Ni^{II} \rightleftarrows Ni^{I}$$

Le ricerche sulla monovalenza del nichel meritano di essere ampliate: esse attirano l'attenzione non solo per l'interesse che presenta ognora la manifestazione di una nuova forma di ossidazione di un

elemento, e specialmente di un elemento che ha come il nichel così grande e multiforme importanza pratica, quanto in riguardo alla ben nota posizione controversa che questo elemento occupa nel sistema periodico, dato il basso valore del suo peso atomico (58,68) di poco inferiore a quello del cobalto (58,97). Assume perciò importanza ogni nuova dimostrazione che si accumula, sia di indole fisica che chimica, sia nel senso dell'omologia (giusta posizione sopra al palladio ed al platino), sia nel senso dell'eterologia (immediata vicinanza al rame), per giustificare, nell'ordine crescente dei pesi atomici, la posizione abusiva, ma per tante ragioni inamovibile, del nichel dopo del cobalto. Ogni più sicura ed ampia manifestazione della forma monovalente del nichel, sia pure molto labile, ma della quale manca finora il più lontano accenno per il cobalto, serve a vieppiù riallacciare la fisonomia del nichel stesso con quella del rame che può funzionare da monovalente in maniera relativamente molto più accentuata.

Espongo pertanto nella presente Nota altri risultati ottenuti in ricerche da me proseguite sui cianosali del nichel monovalente, in stretto nesso e derivazione con quelle che ho gia pubblicato (loc. cit.), ricerche che mi hanno fra l'altro permesso di portare una nuova e indiretta conferma alla formula $NiCy_3K_2$ da me già stabilita per il cianosale rosso ed in pari tempo di mettere in evidenza una fondamentale analogia di comportamento fra i composti monovalenti del nichel ed i corrispondenti del rame.

***

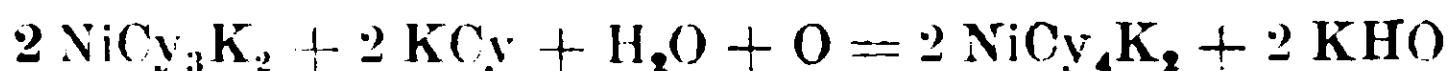
La riduzione del nichelocianuro giallo $NiCy_4K_2$, eseguita in soluzione acquosa a temperatura ordinaria, in atmosfera di idrogeno, aggiungendo gradualmente amalgama alcalina, secondo i dettagli indicati nella mia Nota, può rappresentarsi con la seguente equazione finale:

$$2\,NiCy_4K_2 + 2\,K = 2\,NiCy_3K_2 + 2\,KCy$$

Formasi, insieme al canosale rosso $NiCy_3K_2$ anche cianuro potassico, oltre l'idrato potassico derivante dall'inevitabile eccesso di amal-

gama impiegata [1]. La presenza di cianuro potassico ostacola quindi tale riduzione che è bene sia perciò effettuata a partire dal nichelocianuro $NiCy_4K_2$, puro, cristallizzato, e non eventualmente dalla soluzione di cianuro di nichel in eccesso di cianuro potassico.

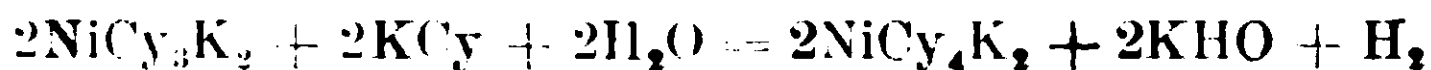
La soluzione rossa che così si ottiene ha grande tendenza a ripassare al colore giallo originario, ossia il cianosale rosso $NiCy_3K_2$ tende fortemente a riossidarsi e tornare al tipo bivalente $NiCy_4K_2$. Tale ossidazione può compiersi:

1° a spese dell'ossigeno libero (aria atmosferica):

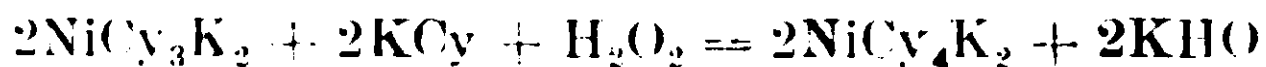
$$2\,NiCy_3K_2 + 2\,KCy + H_2O + O = 2\,NiCy_4K_2 + 2\,KHO$$

lentamente a temperatura ordinaria, più rapidamente a caldo.

2° a spese dell'ossigeno combinato.

Esempio: con l'ossigeno dell'acqua:

$$2NiCy_3K_2 + 2KCy + 2H_2O = 2NiCy_4K_2 + 2KHO + H_2$$

molto lentamente a temperatura ordinaria, tanto che bisogna riscaldare per avere un sensibile sviluppo d'idrogeno.

Altro esempio: con un ossidante, quale l'acqua ossigenata:

$$2NiCy_3K_2 + 2KCy + H_2O_2 = 2NiCy_4K_2 + 2KHO$$

ed in tal caso l'ossidazione è molto rapida.

Come vedesi dalle equazioni ora riportate, in questo processo di riossidazione, effettuato direttamente dall'ossigeno libero o combinato, vi è formazione di idrato potassico, epperciò se nella soluzione rossa ridotta trovasi già presente una notevole quantità di tale idrato (deri-

[1] Non conviene proseguire troppo a lungo l'azione e quindi l'aggiunta dell'amalgama alcalina, di cui è opportuno impiegare a piccole porzioni non molto più della quantità calcolata. L'azione dell'idrogeno nascente eccessivamente continuata si porta altrimenti in maniera troppo marcata sul cianuro potassico formatosi nella reazione generando ammoniaca che in parte rimane disciolta nel liquido rosso, in parte và (forse allo stato di cianuro d'ammonio) a formare dell'amalgama d'ammonio che rigonfiando e venendo a galla sul liquido stesso, rende poi incomoda la separazione di questo.

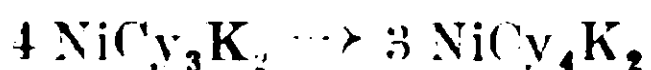
Con la suddetta azione troppo continuata tenui quantità di nichel possono anche amalgamarsi col mercurio.

vante da un impiego eccessivo di amalgama nel processo di preparazione), la riossidazione stessa ne risulta naturalmente ostacolata. Se difatti alla soluzione rossa si aggiunge appositamente una certa quantità di idrato potassico, occorre poi un'ebollizione all'aria relativamente molto più prolungata perchè essa si riossidi, ossia riprenda il colore giallo; se invece al contrario, mercè cauta aggiunta di un acido si neutralizza quasi completamente la potassa formatasi, già all'ordinaria temperatura il colore rosso ritorna con grande rapidità al giallo dei cianosali del nichel bivalente.

Ne deriva da ciò che il cianosale rosso $NiCy_3K_2$, a parità di altre condizioni, si conserva tanto più a lungo in soluzione acquosa, anche esposto all'aria, per quanto più trovasi in presenza di un forte eccesso di idrato alcalino. Se si vuole perciò mantenere più che è possibile la soluzione rossa ridotta nella forma monovalente del nichel è conveniente aggiungervi dell'idrato potassico in soluzione concentrata e sovrapporvi uno strato di ligroina. In tali condizioni, specialmente se l'acqua che ha servito per le soluzioni era stata precedentemente bollita, essa può a temperatura ordinaria conservarsi fiuanco per qualche giorno nel suo colorito rosso intenso senza riscontrarvi poi un'ossidazione marcata.

Conferma indiretta della formula $NiCy_3K_2$.

Nei processi di ossidazione ora considerati la soluzione del nichelocianuro rimane sempre limpida, senza dare origine al menomo precipitato. L'ossidazione stessa procede però diversamente se il cianosale rosso $NiCy_3K_2$, appena preparato, si isola dalla sua soluzione per aggiunta di alcool (secondo le modalità indicate nella prima mia Nota) e quindi allo stato puro lo si espone in soluzione acquosa a processi ossidativi.

È evidente allora come nel ritorno dal cianosale rosso $NiCy_3K_2$ a quello giallo $NiCy_4K_2$, mancando, al contrario dei casi sopra considerati, la presenza di cianuro alcalino, non possa tutto il cianosale rosso riossidarsi a quello giallo, ma lo possano soltanto i $^3/_4$ di esso:

$$4\,NiCy_3K_2 \longrightarrow 3\,NiCy_4K_2$$

mentre $^1/_4$ del nichel debba separarsi non avendo a disposizione radicali Cy' sufficienti per la sua completa riossidazione al tipo $NiCy_4K_2$.

Difatti se alla soluzione del cianosale $NiCy_3K_2$, isolato, puro, si aggiunge un piccolo eccesso di soluzione diluita di acqua ossigenata, rapidamente la soluzione dal colore rosso intenso volge al giallo ($NiCy_3K_2 \rightarrow NiCy_4K_2$) mentre parte del nichel si separa allo stato di $Ni(OH_2)$ e la soluzione assume forte reazione alcalina. Raccogliendo su filtro e ben lavando l'idrato $Ni(OH)_2$ separatosi, passa nel filtrato la soluzione del nichelocianuro giallo $NiCy_4K_2$, onde è facile stabilire il rapporto fra le due rispettive quantità di nichel.

Le determinazioni quantitative da me eseguite in tal senso sopra tre campioni di cianosale rosso $NiCy_3K_2$, derivanti da tre preparazioni indipendenti, mi hanno dato nell'ossidazione con acqua ossigenata i risultati qui espressi in rapporti atomici:

	I	II	III
Ni nel precipitato ($Ni(OH)_2$)	1	1	1
Ni nel filtrato ($NiCy_4K_2$)	3,07	3,21	2,90

Come vedesi i risultati ottenuti (non dimenticando le difficoltà pratiche inerenti all'isolamento e conservazione del cianosale rosso allo stato puro) sono in buon accordo con quanto richiede il passaggio $4NiCy_3K_2 \rightarrow 3NiCy_4K_2$ secondo cui deve separarsi $^1/_4$ del nichel totale ed i rapporti atomici fra il nichel precipitato e qnello passato nel filtrato trovarsi quindi fra di loro come 1 : 3.

L'ossidazione con acqua ossigenata avviene perciò secondo l'equazione:

$$4\ NiCy_3K_2 + 2\ H_2O_2 = 3\ NiCy_4K_2 + Ni(OH)_2 + 2\ KHO.$$

È superfluo osservare come questi risultati, che verranno qui sotto convalidati da altre prove consimili, portino implicitamente una indiretta, ma altrettanto valida conferma alla formola $NiCy_3K_2$ da me precedentemente assegnata al cianosale rosso in base ad analisi dirette.

L'ossidazione del cianosale rosso, isolato, invece che rapidamente per aggiunta di acqua ossigenata, può effettuarsi in maniera molto

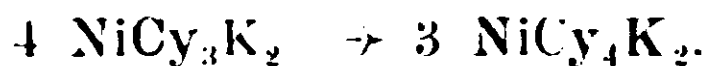
più blanda e quindi più lenta, a spese, ad esempio, dell'ossigeno combinato dell'acqua. A tal uopo una certa quantità di cianosale $NiCy_3K_2$, isolato nel modo consueto, disciolto in acqua precedentemente bollita, fu riscaldato all'ebollizione entro un palloncino sormontato da refrigerante a ricadere e dentro il quale si manteneva costantemente un'atmosfera di idrogeno. Dopo un'ebollizione un po' prolungata ($^1/_4$-$^1/_2$ ora, secondo la concentrazione della soluzione) cominciò a deporsi aderente alle pareti interne del palloncino una patina nera, lucente, e poi a formarsi un precipitato nero, polveroso. In pari tempo il colore rosso della soluzione, sempre più attenuandosi, si trasformò completamente nel giallo caratteristico del cianosale $NiCy_4K_2$.

Sospeso a tal punto il riscaldamento (¹), si lasciò raffreddare in corrente di idrogeno e si filtrò il contenuto del palloncino. Il filtrato giallo mostrava forte reazione alcalina; sul filtro si raccolse e si lavò accuratamente con acqua a temperatura ordinaria il precipitato nero, contenente nichel, sulla cui natura mi tratterrò più oltre.

Ho creduto anzitutto opportuno di determinare anche in tal caso le qualità relative di nichel precipitato e di quello passato in soluzione, per cui si ottennero i seguenti risultati espressi in rapporti atomici:

Ni nel precipitato nero	1
Ni nel filtrato ($NiCy_4K_2$)	3,16

risultati che sono anche essi in accordo col passaggio:

$$4\ NiCy_3K_2 \rightarrow 3\ NiCy_4K_2.$$

La sostanza nera depostasi è solubile completamente a freddo negli acidi cloridrico e solforico diluiti, con svolgimento di idrogeno;

(¹) Bisogna aver cura che il riscaldamento del palloncino non avvenga bruscamente con forte fiamma; nel miglior modo può farsi in bagno d'olio ad una temperatura sufficiente per l'ebollizione del liquido acquoso. Altrimenti una parte del nichelocianuro si decompone lungo le pareti sovrariscaldate; si genera forse del carburo di nichel che resta frammisto al precipitato nero e che si appalesa poi con un leggero odore disgustoso quando si tratta la sostanza con un acido.

si scioglie anche a freddo in acido nitrico con forte sviluppo di vapori nitrosi; si generano in tali casi le soluzioni verdi dei rispettivi sali di nichel. Lavata con alcool ed essiccata nel vuoto conserva inalterato il suo aspetto nero; viene attratta da un magnete.

Una quantità indeterminata di tale precipitato, appena raccolta su filtro e ben lavata, venne disciolta allo stato umido in acido solforico diluito (adoperando un dispositivo Schultze-Tiemann) raccogliendo da un lato l'idrogeno che si svolgeva e dall'altro dosando il nichel passato in soluzione. Queste determinazioni, ripetute su due prodotti (I e II) di diverse preparazioni, dettero i seguenti risultati riferiti ad 1 grammo di nichel:

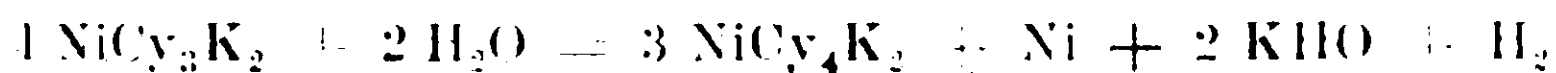
	Trovato		Calcol. per Ni metall.
	I	II	
Idrogeno cc.	341,4	329,0	382,3

Come vedesi i volumi di idrogeno raccolti, sebbene un poco inferiori a quelli che si calcolano per il nichel metallico puro, non possono lasciar dubbio, insieme alle ricordate proprietà, che il precipitato stesso sia costituito da nichel metallico [1].

Lo stato polveroso, leggero, e quindi di grande suddivisione, nel quale prende origine il precipitato nero, deve rendere questo facilmente ossidabile all'aria, anche a temperatura ordinaria, ciò che contribuisce ad abbassare la quantità d'idrogeno che nell'attacco acido può da esso svolgersi, insieme al fatto che una piccola quantità di nichel si separa inevitabilmente sotto forma di ossido $Ni(OH)_2$, specialmente nel caso in cui la soluzione rossa richieda per ossidarsi un'ebollizione molto prolungata.

[1] Per un semplice raffronto ricorderò qui che un grammo del sottossido Ni_3O (la cui esistenza fu affermata da Moore, loc. cit., in relazione o meglio come conseguenza del tipo Ni_3X_2 da questo A. erroneamente attribuito ai composti cianurati rossi propri invece del nichel monovalente) disciolto come sopra in acido solforico, dovrebbe svolgere soltanto cc. **233,5** di idrogeno. Avrò del resto occasione, in una Nota che seguirà alla presente di dimostrare come il sottossido Ni_3O, salito recentemente ad immeritata fama per le ampie polemiche che intorno ad esso hanno svolto taluni specialisti dell'idrogenazione catalitica degli olii, non è altro che una miscela di Ni NiO, aq.

La separazione del nichel per ossidazione del cianosale rosso a spese dell'ossigeno combinato dell'acqua avviene perciò secondo l'equazione:

$$4\ NiCy_3K_2 + 2\ H_2O = 3\ NiCy_4K_2 + Ni + 2\ KHO + H_2$$

Tale separazione che procede, come abbiamo detto, abbastanza rapida alla temperatura dell'ebollizione può pertanto avvenire, naturalmente con molto minore rapidità, *anche all'ordinaria temperatura*. Una certa quantità di cianosale $NiCy_3K_2$, appena isolato e lavato, venne sciolto in acqua (precedentemente bollita e raffreddata in corrente di idrogeno) entro un cilindro di vetro a tappo smerigliato, in modo da riempirlo completamente con tale soluzione e poterlo chiudere senza lasciarvi la menoma bolla d'aria. Tale recipiente venne poi conservato all'ordinaria temperatura, alla luce diffusa. La ossidazione non poteva in tal caso effettuarsi che a spese dell'ossigeno combinato dell'acqua, con sviluppo di idrogeno che sarebbe molto lentamente sfuggito per i finissimi interstizi lasciati dalla chiusura a smeriglio.

Per quattro o cinque giorni la soluzione si mantenne inalterata nel suo aspetto: cominciò poi a formarsi aderente alla parete interna del recipiente una patina di colore nero lucente. Dopo circa quindici giorni tutto il recipiente era nella parte interna uniformemente ricoperto di uno specchio nero metallico, mentre la soluzione con grande lentezza andava sempre più indebolendo il colorito rosso iniziale, volgendo al giallo. Trascorso un mese il recipiente fu aperto; fu decantato il liquido che conservava un colorito giallo rossastro e raccolta la patina nera che si distaccava facilmente in squame di estrema sottigliezza. Queste mostravano tutti i caratteri del nichel metallico. Conservo ancora in Laboratorio da un paio di anni uno di tali cilindri di vetro, mantenuto sempre chiuso: esso ha ancora internamente, in massima parte aderente, questa singolare patina metallica che costituisce addirittura una specie di nichelatura. Avendo pazienza di sgrassare bene le pareti interne del recipiente e di ripetere numerose prove, quando ciò avesse un qualche interesse pratico, si giungerebbe quasi certamente a nichelare con tal mezzo una data superficie di vetro, ottenendo un uniforme splendore

semi-argenteo, quale soltanto in alcuni punti della patina nera lucente si è manifestato nei saggi da me eseguiti.

Abbiamo considerato l'ossidazione del cianosale rosso puro, mediante l'ossigeno combinato:

1° dell'acqua ossigenata, che separa $Ni(OH)_2$ con un processo molto rapido.

2° dell'acqua, che separa nichel metallico con un processo abbestanza rapido a caldo, lentissimo a temperatura ordinaria.

Per completare il quadro di tali ossidazioni resta in ultimo da prendere in esame quella che può effettuare l'ossigeno libero.

Orbene l'ossidazione compiuta da quest'ultimo partecipa di entrambi i due casi ora ricordati, tendendo maggiormente verso l'uno o l'altro a seconda sovratutto della rapidità con cui si fà compiere il processso. Vale a dire se l'ossidazione si fà avvenire lentamente (lasciando cioè alla temperatura ordinaria esposta all'aria la soluzione del cianosale $NiCy_3K_2$) si separa in grande prevalenza $Ni(OH)_2$; se invece l'ossidazione si fà compiere rapidamente (bollendo detta soluzione all'aria) si separa in preponderanza nichel metallico, nero, polveroso.

È difficile peraltro, nell'ossidazione all'aria ottenere esclusivamente nell'un caso $Ni(OH)_2$, nell'altro nichel metallico, avendosi quasi sempre dei precipitati che vanno dal bruno, al bruno scuro, al nero, a seconda della minore o maggiore quantità di nichel che trovasi mescolato all'idrato $Ni(OH)_2$.

Riserbandomi di comunicare fra breve altre ricerche su tale argomento, possono frattanto così riassumersi i risultati esposti in questa mia seconda nota:

1° È stata confermata per via indiretta la formula $NiCy_3K_2$ da me già assegnata, in base ad analisi dirette, al cianosale rosso del nichel monovalente.

2° È stato nei suoi vari aspetti chiarito il comportamento che presenta questo cianosale $NiCy_3K_2$ allorchè in soluzione acquosa si riossida, tornando al tipo del nichel bivalente $NiCy_4K_2$.

3° Si è osservata in tali processi ossidativi una singolare separazione di nichel metallico, la quale può avvenire in soluzione acquosa, anche all'ordinaria temperatura, con una reazione di indole

puramente chimica. Tale separazione, nuova per la chimica del nichel, va posta in parallelo con qnella tanto caratteristica del rame dai composti ramosi:

$$Ni^{I} \rightarrow Ni^{II} + Ni$$

$$Cu^{I} \rightarrow Cu^{II} + Cu$$

per cui, non solo dall'esistenza già affermata di diversi composti NiX, ma anche dalla somiglianza di comportamento che taluni di questi già offrono con quelli CuX, vengono fin d'ora bene accentuandosi le analogie fra rame e nichel monovalenti. È appunto nell'intento di rafforzare siffatte analogie che le mie richerche volgono pure ad indagare se sia possibile di effettuare anche il passaggio inverso $Ni + Ni^{II} \rightarrow Ni^{I}$ sulla guida di quello ben conosciuto $Cu + Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali.

Nota XI. di G. CIAMICIAN e C. RAVENNA.

Nelle Memorie IX e X abbiamo descritto alcune esperienze relative all'influenza di alcune sostanze organiche sulla germinazione e segnatamente sullo sviluppo delle piante ed abbiamo inoltre trattato delle trasformazioni, massime per autossidazione, che subiscono alcuni composti per l'azione dei catalizzatori contenuti nei vegetali. Descriviamo ora, in prosecuzione dell'argomento, un'altra serie di esperienze. Questa Memoria si divide in due parti: la prima riguarda l'azione di alcune sostanze organiche sullo sviluppo delle piante; la seconda tratta delle autossidazioni.

PRIMA PARTE.

Le esperienze descritte nella precedente Memoria e che avevano lo scopo di studiare l'influenza che alcune sostanze organiche esercitano sulle piantine in via di sviluppo avevano dimostrato che mentre certi corpi sono ben tollerati dalle piante, altri esercitano un'azione tossica che in alcuni casi si manifesta con un mutamento nell'abito delle piante come avviene col nitrile mandelico; in altri casi coll'albinismo come avviene trattando i soggetti colle soluzioni di nicotina. Inoltre, esperienze comparative coll'acido urico, la xantina e la caffeina avevano messo in evidenza le proprietà fortemente tossiche del derivato metilato in paragone delle sostanze fondamentali. Appariva perciò interessante lo studio del contegno di altri corpi sia da soli, sia sopra tutto in confronto dei relativi derivati.

Le esperienze vennero eseguite sopra le piantine di fagioli coltivate sul cotone idrofilo che veniva quotidianamente bagnato colle soluzioni da sperimentare alternando per due volte alla settimana con soluzione nutritizia; le sostanze sperimentate furono: le amine grasse monometilamina, dimetilamina, trimetilamina in comparazione coll'ammoniaca e coi sali delle basi quaternarie tetrametilammonio

e tetraetilammonio; l'isoamilamina; l'urea in confronto colla guanidina, la cianamide, il cianato e il cianuro di potassio; l'anilina parallelamente all'acetanilide e all'esalgina: l'acido salicilico e il relativo etere metilico; la pirocatechina ed il guaiacolo; l'indolo e il metilindolo; la piridina e la piperidina in paragone coll'acetilpiperidina, l'n-metilpiperidina, il dimetilpiperilammonio, la piperina e la conina; e vari altri alcaloidi naturali quali la nicotina già sperimentata, la morfina in confronto col suo diacetilderivato eroina e colla codeina; la papaverina, la narcotina; la cocaina, l'atropina e la sparteina; inoltre la caffeina, altra volta sperimentata, in comparazione colla teobromina e cogli acidi urico e metilurico ed infine la chinina, la cinconina e la stricnina.

Per vedere quale influenza avessero i diversi trattamenti sul processo di assimilazione abbiamo ricercato in quale modo fosse distribuito l'amido nelle foglie. A tal fine alcune foglie venivano parzialmente ricoperto la sera da una striscia di carta nera per meglio rilevare la colorazione della parte scoperta e nel giorno successivo venivano raccolte nelle ore di massima luminosità, immerse per qualche istante nell'acqua bollente, poi decolorate coll'alcool ed infine trattate con una soluzione iodurata di iodio. Nelle foglie delle piante testimoni ed anche in alcuni casi di quelle che avevano subito un trattamento, l'amido scompariva completamente nelle parti coperte; in altri casi invece e massime in quelli ove la sofferenza delle foglie era manifesta, l'amido non scompariva del tutto epperò la parte coperta si manifestava più o meno uniformemente colorata. Inoltre in questo modo venivano messe in evidenza le alterazioni subite dal tessuto fogliare. Riferiremo volta per volta l'aspetto che avevano assunto le foglie con questo trattamento, che è messo in evidenza nelle riproduzioni eliografiche consegnate in apposite tavole.

Amine grasse e ammoni tetrasostituiti.

Le sostanze prescelte in questo gruppo furono come si disse la monometilamina, la dimetilamina, la trimetilamina e i sali di tetrametil e tetraetilammonio.

Monometilamina, dimetilamina, trimetilamina. — Qneste sostanze vennero dapprima sperimentate allo stato di tartarati. Si posero a

germinare a tal fine i fagioli in tre germinatoi di ferro zincato il giorno 4 maggio ed il 17 maggio, a germinazione iniziata, si cominciò il trattamento quotidiano colle soluzioni corrispondenti a 1 per mille di basi.

Le piantine così trattate dimostrarono fino dai primi giorni un colore più cupo in confronto alle piante di controllo (fig. 1, fotografia dell'11 luglio e fig. 2, fotografia del 20 luglio). In seguito, e precisamente il 21 maggio, si notò sulle prime foglie delle piante bagnate con *trimetilamina* la presenza di molte piccole macchiette, più numerose ai bordi; le nervature in corrispondenza delle macchie assumevano una tinta giallo bruna ed i fusti presentavano delle striature gialle. Le foglie colpite si andavano poi mano mano seccando mentre fenomeni simili apparivano sulle prime foglie composte.

Fig. 1.

Fig. 2.

Anche le piante trattate con *dimetilamina* si comportarono analogamente, ma i sintomi apparvero con un ritardo di due o tre giorni.

La *monometilamina* agì essa pure, ma con un ulteriore ritardo ed in modo meno marcato. Così delle tre amine sperimentate, la trimetilamina si dimostrò maggiormente tossica; segue la dimetilamina e infine la monometilamina il che indica che la tossicità di queste basi aumenta col numero dei metili.

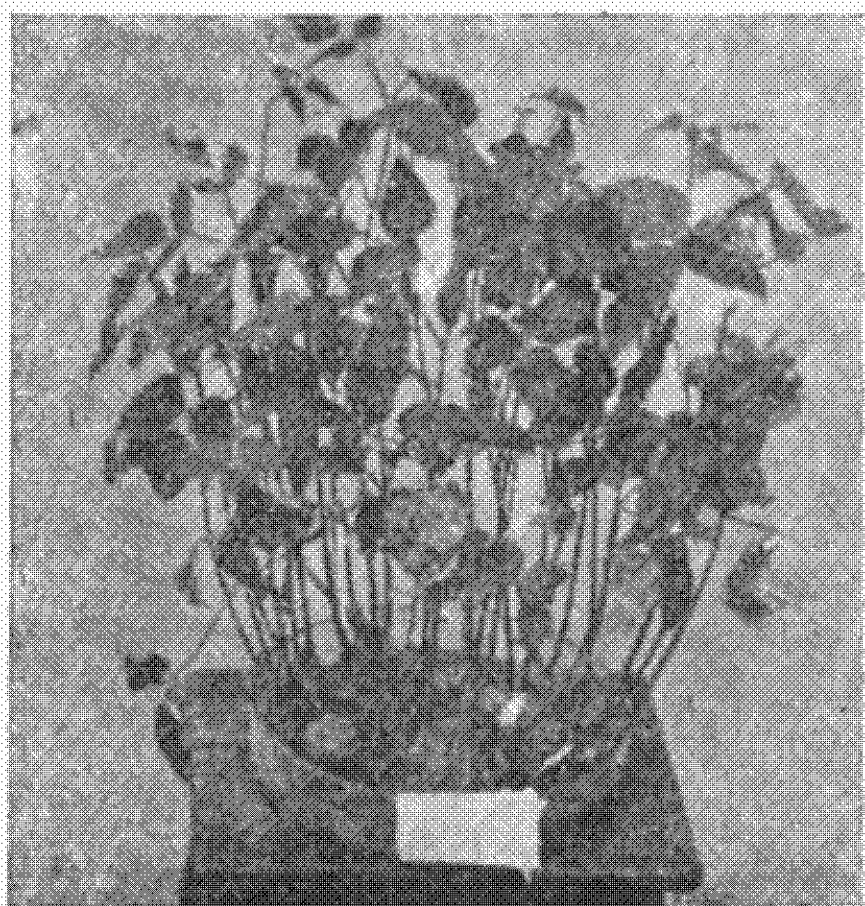



Fig. 3.

Le soluzioni dei tartarati delle amine, dopo introdotte nei germinatoi, assumono facilmente reazione alcalina, In modo particolare tale fenomeno è dato dalla mono e dalla dimetilamina mentre la base terziaria non manifestò mai questo fatto. Per ovviare all'inconveniente che poteva falsare i risultati dell'esperienza, si manteneva neutro il liquido dei germinatoi somministrando delle soluzioni diluite di fosfato monopotassico. Tuttavia, poichè abbiamo attribuito il fatto ad una decomposizione dell'acido tartarico, abbiamo ritenuto opportuno ripetere le esperienze colle amine allo stato dei relativi fosfati. Questi sali si dimostrarono meno tossici dei tartarati; i caratteri già osservati apparvero però con ritardo e più attenuati. Abbiamo perciò voluto ripetere l'esperienza in germinatoi di vetro perchè, come fu altre volte notato, lo zinco esercita un'azione protettiva contro certi veleni. Vennero a tal fine seminati il 25 maggio i fagioli in germinatoi di vetro e dal 6 giugno si cominciò l'innaffiamento rispettivo colle soluzioni dei fosfati delle tre amine. Questa esperienza confermò pienamente quella coi tartarati poichè, sebbene

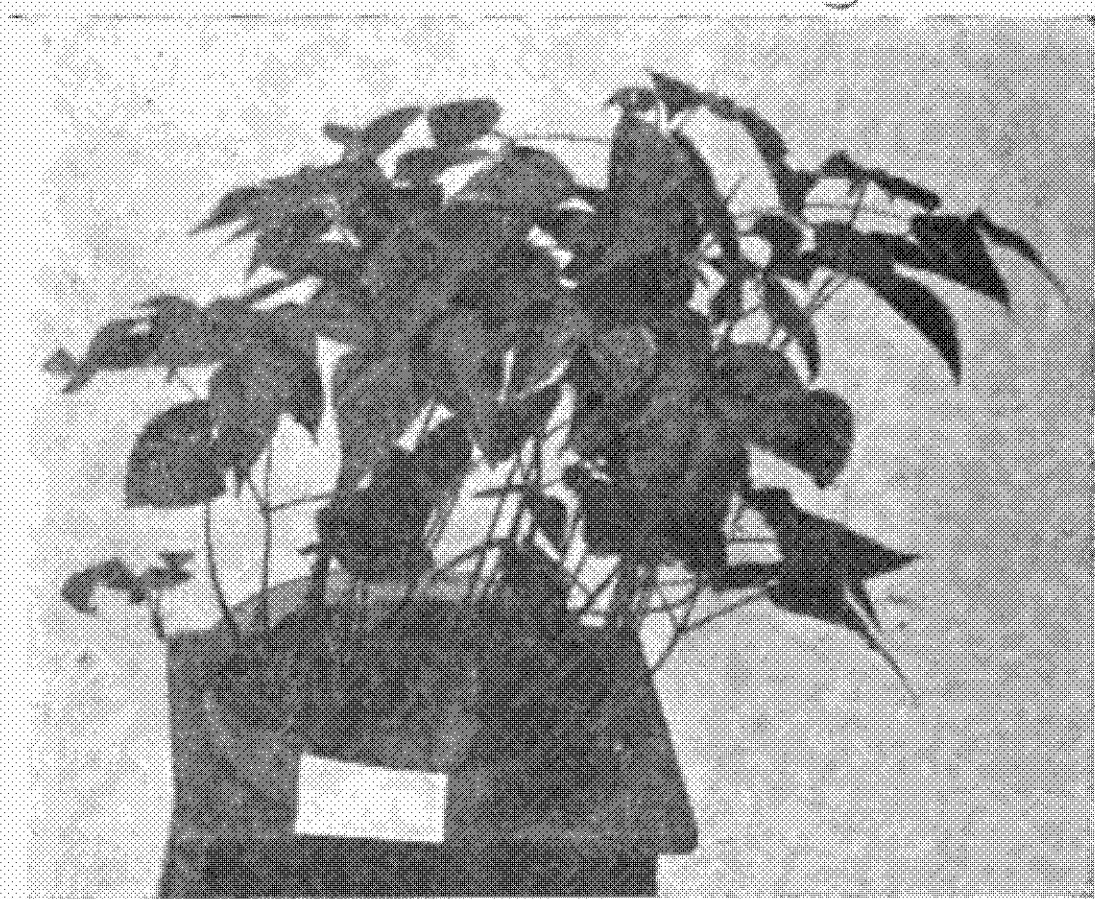



Fig. 4.

con un maggiore ritardo, comparvero gli stessi fenomeni di sofferenza prima nelle piante trattate colla trimetilamina (fig. 3, fotografia del 3 luglio) poi in quelle colla dimetilamina (fig. 4, fotografia del 3 luglio) e infine, ancora a distanza di qualche giorno, nei soggetti irrorati colla monometilamina (fig. 5, fotografia del 3 luglio).

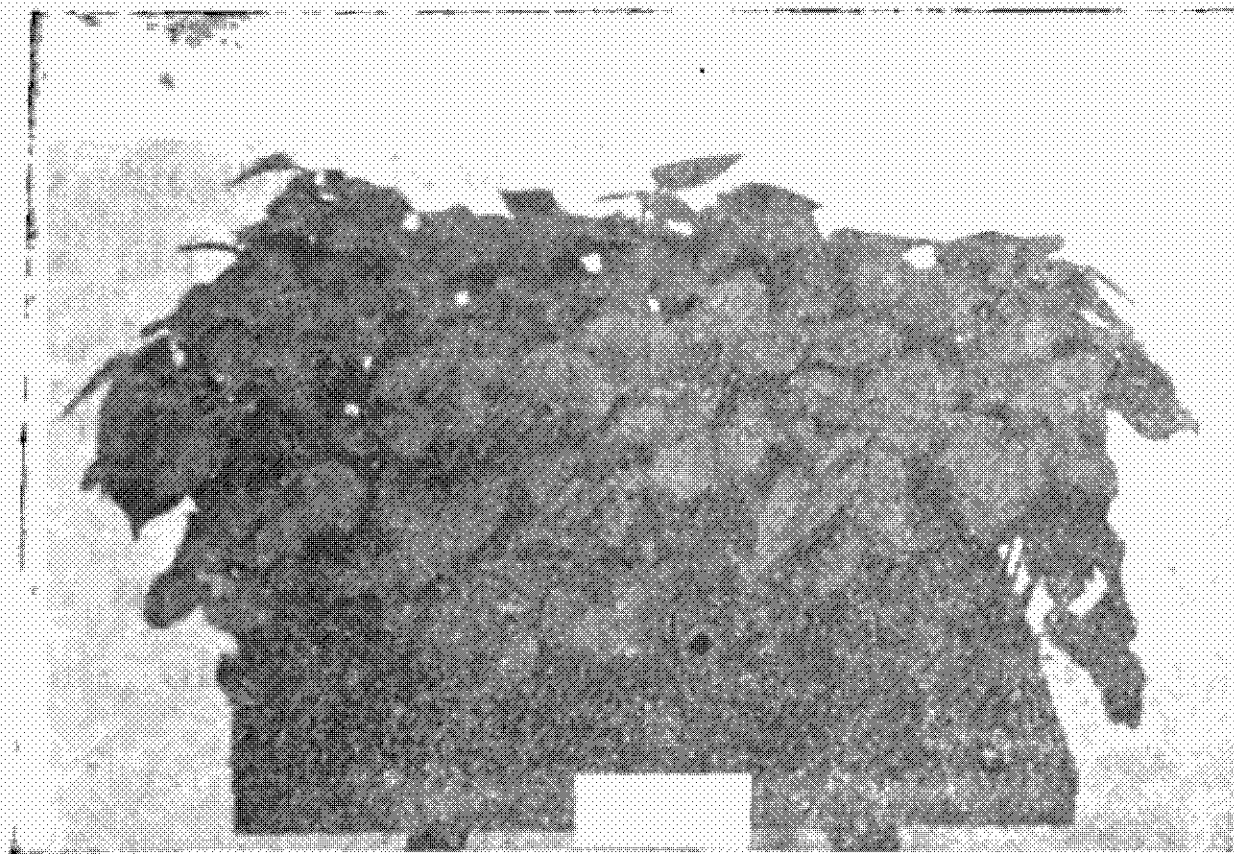
Fig. 5.

Nel trattamento col iodio le foglie delle piante ricevettero la monometilamina apparvero normali: quelle colla di- e trimetilamina risultarono macchiettate.

Sali di tetrametil e tetraetilammonio. — Il *tetraetilammonio* venne impiegato allo stato di tartarato parallelamente alle prove coi tartarati delle amine. Si posero i semi il 4 maggio in un germinatoio di ferro zincato e si iniziò il trattamento il 17 maggio con soluzione corrispondente a 1 per mille di base.

Fig. 6.

Le piante assunsero fin dal principio un colore molto più scuro dei testimoni mentre lo sviluppo si faceva più lento. Esse manifestavano inoltre un abito assai caratteristico (fig. 6, fotografia del 12 giugno): le prime foglie semplici, di consistenza coriacea, erano ripiegate coll'apice in basso, in posizione quasi verticale. Le prime foglie composte, che apparvero con grande ritardo rispetto ai testimoni, si presentavano in modo analogo e col fusticino tanto ridotto che pareva partissero dallo stesso ver-

ticillo delle foglie semplici. Le piante non mostravano tuttavia caratteri di sofferenza poichè le foglie si mantenevano intensamente verdi e turgide. Col progredire dello sviluppo i caratteri differenziali nelle foglie successive non erano più così evidenti mentre apparivano alcuni sintomi di sofferenza coll'ingiallimento delle prime foglie che si andò poi man mano propagando alle altre. L'esperienza venne abbandonata il 14 luglio quando le piante erano pressochè completamente appassite.

Il *tetrametilammonio* fu impiegato allo stato di fosfato innaffiando le piantine dopo un periodo germinativo dal 24 maggio al 7 giugno colla soluzione corrispondente a 1 per mille di base. Anche in queste piante si notarono i caratteri accennati per il tetraetilammonio ed inoltre apparve qualche striatura nelle foglie lungo le nervature principali.

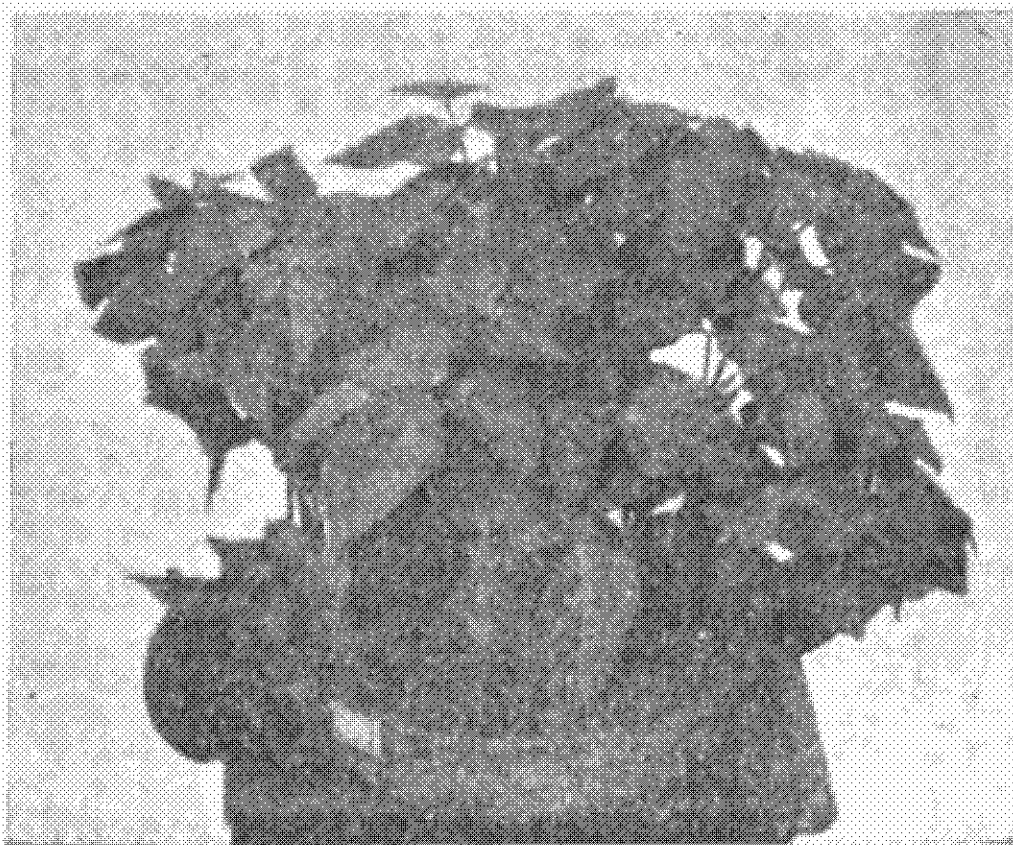



Fig 7

L'esperienza fu ripetuta in germinatoio di vetro dopo un periodo germinativo dal 25 maggio al 6 giugno. Gli effetti furono anche più evidenti (fig. 7, fotografia dell'11 luglio) e specialmente più spiccate apparvero nelle foglie le striature bianco-giallastre lungo le nervature principali.

Le foglie delle piante che ricevettero gli ammoni, trattate coll'iodio dimostrarono una non completa scomparsa dell'amido nella zona coperta.

Tartarato e fosfato ammonico. — Il tartarato ammonico fu sperimentato in confronto coi tartarati delle amine ed il fosfato parallelamente coi fosfati. Le piante trattate con fosfato ammonico crebbero normali come quelle allevate a scopo di confronto senza alcun trattamento; quelle col tartarato manifestarono qualche sofferenza perchè il mezzo aveva assunto, come nel caso dei tartarati delle amine, reazione alcalina.

Isoamilamina. — In un germinatoio di vetro vennero posti il 7 luglio, i semi di fagioli: il 15 luglio, a germinazione iniziata, si

cominciò il trattamento colla soluzione a 1 per mille di isoamilamina salificata coll'acido tartarico.

Questa sostanza si dimostrò notevolmente tossica; due giorni dopo il trattamento le foglie manifestarono numerose macchie translucide mentre il fusto si ripiegava nella zona a contatto colla soluzione. Il mezzo aveva assunto però reazione marcatamente acida in causa di qualche processo fermentativo perciò la prova venne ripetuta dopo un periodo germinativo dal 7 al 19 luglio. Anche questa volta, sebbene il mezzo si fosse mantenuto neutro, apparvero le chiazze sulle foglie, ma i fusti rimasero eretti. Le foglie semplici presto si seccarono e le prime composte apparvero quasi prive di clorofilla. In queste manifestazioni esiste qualche rassomiglianza di contegno fra l'isoamilamina e la nicotina [1]. Le piante dell'esperienza attuale però si seccarono presto e vennero gettate il 31 luglio.

Composti della serie areica e del cianogeno.

Per le esperienze con questi corpi abbiamo prescelto l'urea, la guanidina e la cianamide in comparazione col cianuro e col cianato di potassio.

Urea. — L'urea venne adoperata in soluzione a 1 per mille a cui fu aggiunto 1 per mille di nitrato di potassio allo scopo di somministrare questo corpo in condizioni analoghe alla guanidina che venne usata allo stato di nitrato. Le piante che subirono questo trattamento ebbero sviluppo normale rigogliosissimo e molto superiore a quello dei testimoni.

La reazione dell'amido non rivelò nulla di anormale.

Guanidina. — Questa sostanza venne somministrata allo stato di nitrato (1 per mille di guanidina) ai fagioli germinanti dopo un periodo dal 23 maggio al 4 giugno. Nei primi giorni successivi al trattamento non si ebbero ad osservare fatti notevoli all'infuori del colore delle piante più scuro rispetto ai testimoni. In seguito però lo sviluppo andò rallentando; il 16 giugno si notò che le foglie

[1] Come è noto l'isoamilamina si trova normalmente colla nicotina nelle piante di tabacco. Vedi: Ciamician e Ravenna, Memorie della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, Serie VI, Tomo VIII, pag. 50 (1910-11).

appassivano ai bordi pur mantenendo la loro tinta cupa. Inoltre molte piante, prossime a morire, inclinarono lo stelo. Il 27 giugno l'esperienza fu abbandonata in causa del cattivo stato in cui ormai si trovavano tutte le piante.

La reazione dell'amido non presentò nulla di anormale.

Cianamide. — Anche questa sostanza venne sperimentata in soluzione a 1 per mille dopo un periodo germinativo dal 23 maggio al 4 giugno.

Il 6 giugno si ebbero a notare effetti marcatamente tossici. Il colore si manteneva normale, ma le foglie appassivano, prima soltanto ai bordi, poi completamente. Lo sviluppo si arrestò dopo l'emissione delle prime foglie composte. I fusti però rimasero eretti a differenza delle piante trattate colla guanidina. L'esperienza fu abbandonata il 27 giugno.

La reazione dell'iodio diede una debole colorazione uniforme tanto nella parte coperta che nella scoperta.

Cianuro e cianato di potassio. — Le piantine destinate a queste esperienze vennero irrorate quotidianamente colle soluzioni a 1 per mille dei rispettivi sali dopo un periodo germinativo dal 23 maggio al 4 giugno.

Le piante trattate con *cianuro* apparvero subito di colore più cupo mentre lo sviluppo veniva quasi arrestato. Le foglie si increspavano specialmente ai bordi; i fusti, notevolmente ingrossati e corti avevano tendenza a piegarsi. L'esperienza fu abbandonata il 1° luglio. La reazione dell'iodio non dimostrò nulla di anormale.

Le piante che ricevettero il *cianato* manifestarono anch'esse una colorazione più scura, ma meno intensa di quella col cianuro. Lo sviluppo venne assai ritardato; le foglie si increspavano ai bordi poi cominciarono ad appassire mantenendo però il colore verde. Gli steli avevano, per la massima parte, aspetto normale.

La reazione dell'iodio non manifestò niente di anormale: soltanto la zona ricoperta dalla carta nera era leggermente velata. Il 1° luglio queste piante vennero gettate.

Sostanze aromatiche.

In questo gruppo di sostanze abbiamo prescelto il salicilato potassico per esperienze di comparazione col salicilato di metile; la pirocatechina col guaiacolo; l'anilina coll'acetanilide e l'esalgina.

Salicilato di potassio e salicilato di metile. — Le prove con queste sostanze vennero iniziate colle soluzioni a 1 per mille dopo un periodo germinativo dal 14 al 27 maggio.

Le piante con *salicilato potassico* non mostrarono nulla di caratteristico all'infuori di qualche ritardo di sviluppo in confronto ai testimoni; esse fiorirono normalmente e qualche seme potè maturare. Le piantine col *salicilato di metile* crebbero anch'esse pressochè normalmente da principio fino all'emissione delle seconde foglie composte; poi cominciarono a deperire rapidamente e a ingiallire. Il 20 luglio erano completamente seccate.

La reazione dell'iodio non rivelò alcun segno degno di rilievo.

L'esperienza fu ripetuta in germinatoi di vetro dopo un periodo germinativo dal 15 al 27 luglio. In queste condizioni apparve più accentuato il ritardo di sviluppo determinato dal salicilato potassico ed assai più rapido il deperimento delle piante trattate coll'etere salicilico.

Pirocatechina e guaiacolo. — Per queste esperienze si cominciò l'innaffiamento delle piantine di fagioli colle soluzioni a 1 per mille dopo un periodo germinativo dal 14 al 27 maggio.

Le piantine trattate con *pirocatechina* (fig. 8, fotografia dell'8 luglio) conservarono il colore normale e per qualche tempo continuarono nell'accrescimento senza presentare sintomi degni di particolare rilievo; il 10 giugno i fusti cominciarono a piegarsi mentre le foglie lentamente appassivano. Tuttavia la vita prosegui sebbene stentata e le piante vennero gettate il 13 luglio quando erano riuscite ad emettere le seconde foglie composte.

Le foglie si comportarono normalmente coll'iodio, ma la zona coperta non appariva del tutto scolorata.

Le piante a cui fu somministrato il *guaiacolo* (fig. 9, fotografia dell'8 luglio) dimostrarono di soffrire maggiormente di quelle colla pirocatechina. Esse assunsero subito una colorazione più cupa. Il

9 giugno le foglie cominciarono ad appassire ai bordi mentre le nervature si coloravano in bruno nella pagina inferiore. Lo sviluppo si arrestò all'inizio dell'emissione delle prime foglie composte. Alla rea-

Fig. 8.

zione dell'iodio le foglie si comportarono normalmente. Il 13 luglio le piante erano morte e vennero gettate.

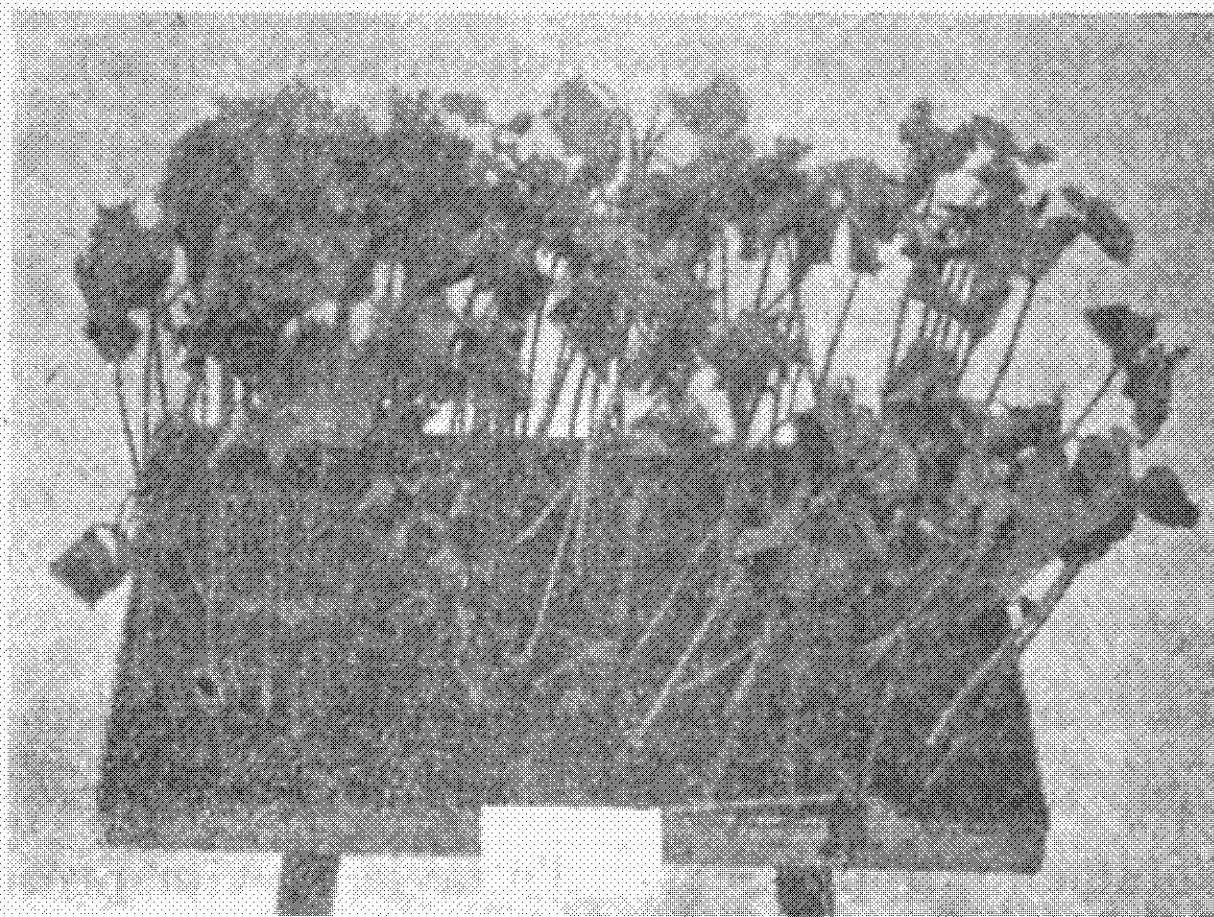



Fig. 9.

Anilina, acetanilide, esalgina. — Queste sostanze vennero somministrate alle piantine di fagioli nella concentrazione di 1 per mille dopo un periodo germinativo dal 12 al 25 giugno.

Le tre sostanze sperimentate si dimostrarono marcatamente tossiche; meno di tutte l'anilina, più di tutte l'esalgina.

Nelle piante trattate con *anilina,* che fino al 1° luglio non presentavano alcun segno di sofferenza apparvero, a datare da quel giorno, nella pagina superiore delle foglie, delle larghe chiazze gialle più verso il centro che ai bordi. Lo sviluppo si arrestò all'apparire delle prime foglie composte. L'esperienza venne abbandonata il 6 luglio sebbene le piante fossero ancora in vita.

Coll'*acetanilide* i sintomi di sofferenza si manifestarono il 28 giugno. Le foglie cominciarono ad appassire nei bordi assumendo un colore giallo-verdastro; in seguito una parte notevole della lamina si cospargeva di chiazze giallastre e ogni sviluppo si arrestava. Anche i fusti appassivano riducendosi notevolmente nella grossezza. Il 6 luglio, quando l'esperienza venne abbandonata, le piantine erano morte.

L'*esalgina* determinò fenomeni simili a quelli osservati coll'acetanilide, ma si manifestarono il giorno precedente e la propagazione ebbe un decorso più rapido. In pochi giorni le foglie erano ingiallite quasi completamente, all'infuori cioè di una piccola zona centrale rimasta verde. I fusti si mantennero rigidi. Anche queste piante si gettarono il 6 luglio.

Indolo e metilindolo.

Le esperienze con queste due sostanze furono iniziate il 28 maggio sopra piantine germinanti dal 14 maggio. Vennero usate, come sempre, le proporzioni a 1 per mille. Entrambe le sostanze si dimostrarono tossiche.

Due giorni dopo l'inizio del trattamento coll'*indolo* i fusti cominciarono ad appassire, le piante si piegarono e morirono in breve. Il 12 giugno vennero gettate.

Le piante trattate col *metilindolo* non diedero, per la prima settimana, alcun segno di sofferenza; ma dopo questo tempo i fusti cominciarono ad appassire ed anche queste piante in breve morirono.

Il trattamento coll'iodio rivelò, per entrambe le sostanze, un contegno anormale, Le foglie tutte intere, senza distinzione fra zona coperta e quella scoperta risultavano colorate, segnatamente lungo le nervature.

Il derivato metilato, sebbene abbia manifestato una notevole azione tossica, si è dimostrato dunque meno velenoso della sostanza fondamentale, contrariamente agli altri casi osservati. È probabile che questo particolare contegno sia dovuto alla troppo piccola solubilità del metilindolo, che non era completamente disciolto.

Alcaloidi.

Piridina. — Per confermare il risultato ottenuto l'anno scorso con questa sostanza, essa venne sperimentata anche quest'anno allo stato di tartarato e alla concentrazione di 1 per mille sopra i fagioli, dopo un periodo germinativo dal 29 giugno all'11 luglio.

Anche questa volta le piante crebbero rigogliose e con aspetto perfettamente normale.

Piperidina e derivati. — La piperidina venne nuovamente sperimentata in comparazione coll'n-metilpiperidina, coll'acetilpiperidina, la piperina, la conina e il tartarato di dimetilpiperilammonio.

Per la prova colla *piperidina* vennero inaffiati quotidianamente i fagioli dopo un periodo germinativo dal 15 al 27 giugno con una soluzione contenente 1 per mille di piperidina neutralizzata con acido tartarico. Le piante dimostrarono qualche sofferenza manifestata coll'appassimento di alcune foglie. Si notò che il liquido del germinatoio aveva assunto reazione alcalina. L'esperienza venne perciò ripetuta impiegando la base allo stato di fosfato dopo un periodo germinativo dal 29 giugno all'11 luglio.

Le piante (fig. 10, fotografia del 4 agosto) così trattate assumevano presto un colore più scuro rispetto ai testimoni mentre lo sviluppo veniva un po' rallentato. Il 20 luglio apparvero su qualche foglia delle macchie gialle. Poichè il liquido del germinatolo aveva questa volta assunto reazione acida, venne neutralizzato con carbonato di calcio precipitato. Dopo questo trattamento però le piante non risentirono un sensibile miglioramento; perciò apparve che nelle condizioni di esperienza di quest'anno la piperidina abbia determinato sui fagioli un'azione lievemente nociva.

Le piante vennero gettate il 22 agosto.

L'*n-metilpiperidina* venne sperimentata allo stato di tartarato dopo un periodo germinativo dal 29 maggio al 17 giugno.

Dopo quattro giorni dalla somministrazione della sostanza le foglie si cominciarono a cospargere di macchie gialle; alcuni fusti si ripiegarono al colletto e le radici che penetravano con difficoltà

Fig. 10.

nel cotone, apparivano di una tinta bruna, quasi nera (fig. 11, fotografia del 1º luglio).

Le piante, ormai morte, furono gettate il 3 luglio.

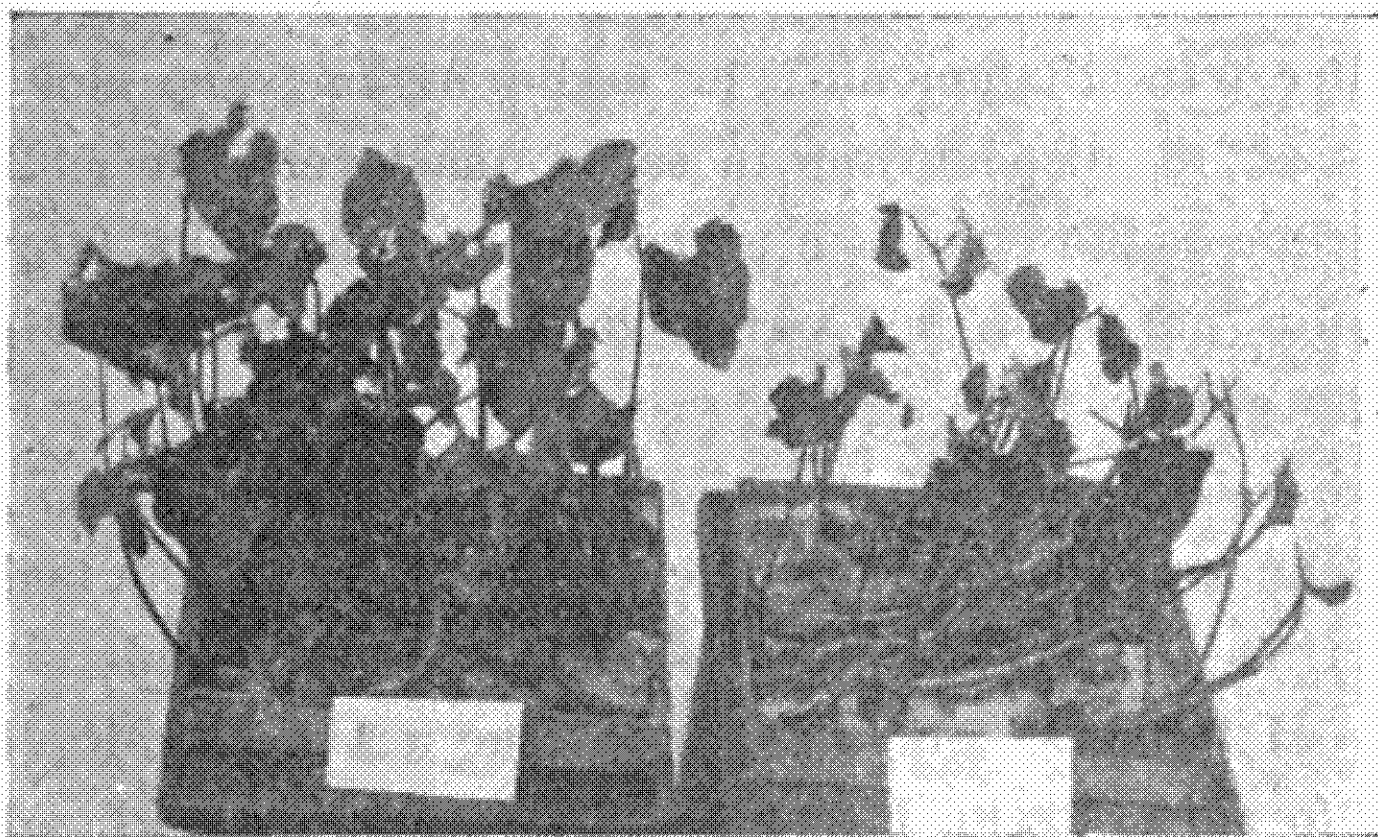



Fig. 11. Fig. 12.

L'*acetilpiperidina* venne somministrata alle piante di fagioli dopo un periodo germinativo dal 24 maggio al 10 giugno. Anche questa sostanza determinò effetti tossici notevoli. Il colore si mantenne normale, ma le foglie cominciarono il 15 giugno ad appassire prima ai

bordi, poi in tutta la lamina. Esse ingiallirono quindi rapidamente all'infuori di una piccola zona centrale. I fusti si mantennero tuttavia eretti e le radici normali. Le piante furono gettate il 28 giugno.

La *piperina* venne somministrata allo stato di tartarato dopo un periodo germinativo dal 24 maggio al 10 giugno. Questa sostanza non determinò, nei primi giorni, alcun fatto caratteristico salvo la tinta più scura. Soltanto il 23 giugno le foglie cominciarono ad appassire in tutta la superfice. Poco dopo anche gli steli perdevano la consistenza e si ripiegavano. Il 4 luglio le piante, morte, furono gettate.

La *conina* impiegata allo stato di tartarato dopo un periodo germinativo dal 29 maggio al 17 giugno si dimostrò anch'essa tossica. Il colore si fece più cupo e lo sviluppo rallentò notevolmente. Due giorni dopo la somministrazione, le foglie si ricoprivano di numerose macchie gialle che conducevano presto al completo disseccamento. I fusti rimasero eretti (fig. 12, fotografia del 1º luglio). Le piante del tutto seccate, furono gettate il 3 luglio.

Col tartarato di *dimetilpiperilammonio* si iniziò l'esperienza il 15 luglio sopra fagioli germinanti dal 7 luglio. Le piante cominciarono ad assumere presto, sebbene in modo più attenuato, l'aspetto assolutamente caratteristico osservato nelle esperienze coi tartarati di tetrametil e tetraetilammonio; le foglie assumevano cioè consistenza coriacea, si disponevano in senso quasi verticale ed i fusticini delle prime foglie composte erano assai ridotti nella lunghezza. Soltanto molto più tardi le foglie cominciavano ad ingiallire. Le piante furono gettate il 10 agosto.

Nicotina. — La nicotina già sperimentata l'anno scorso venne presa in esame anche quest'anno. L'esperienza fu ripetuta nelle condizioni descritte nella precedente Memoria somministrando ai fagioli germinanti dal 15 al 28 giugno la soluzione a 1 per mille di nicotina allo stato di tartarato. I fenomeni osservati furono gli stessi già descritti cioè disseccamento delle prime foglie semplici e l'albinismo ai bordi delle prime foglie composte.

La nicotina venne sperimentata anche in soluzione a 1 per diecimila sopra piante germinanti dal 4 al 16 maggio. A questa diluizione l'alcaloide non esercitò alcuna azione all'infuori che sul colore delle foglie lievemente più scure.

Morfina, codeina, eroina. — Questi tre alcaloidi vennero somministrati allo stato di tartarato nella concentrazione corrispondente a 1 per mille di base e dopo un periodo germinativo dal 14 al 27 maggio.

Fig. 13.

La *morfina,* in germinatoio di ferro zincato non determinò, come fu osservato l'anno scorso fenomeni tossici molto rimarchevoli (fig. 13,

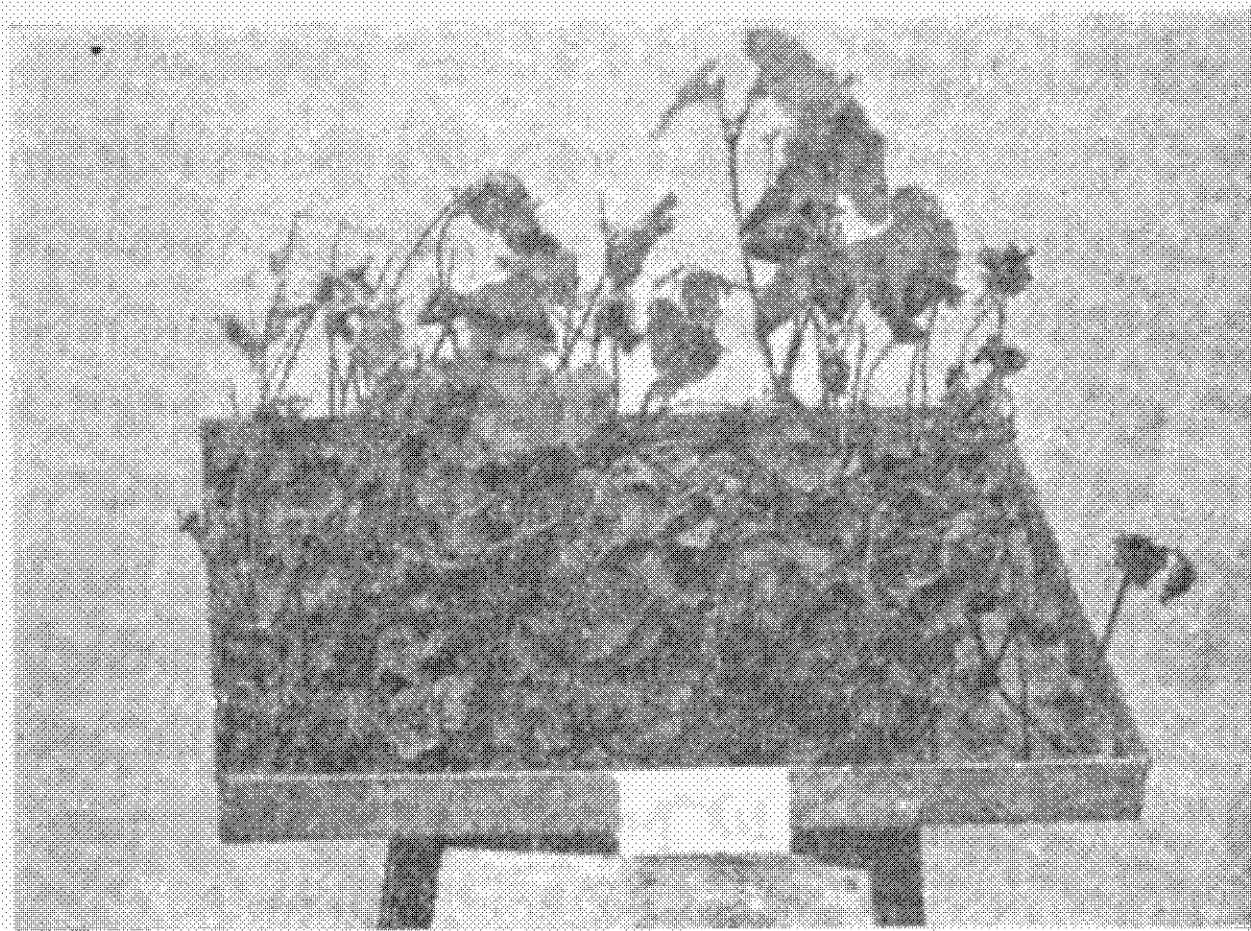



Fig. 14.

fotografia del 5 luglio). Soltanto le foglie assunsero un colore verde assai cupo che è caratteristico, nella sua intensità, per i soggetti trattati con questo alcaloide. Alla fine della vegetazione le piante si ricoprirono di crittogame e furono gettate il 29 luglio.

L'esperienza, ripetuta in germinatoio di vetro dopo un periodo germinativo dal 15 al 27 giugno, mise in evidenza, come in altri casi la notevole tossicità della morfina. Le piante, dopo un rapido arresto di sviluppo e l'appassimento delle foglie morirono nel corso di un mese.

La reazione dell'iodio risultò normale.

La *codeina* sperimentata nel germinatoio zincato si dimostrò a parità di condizioni, assai più tossica della morfina (fig. 14, fotografia del 27 giugno). Nei primi giorni, oltre al colore più cupo si osservò un notevole rallentamento di sviluppo in confronto ai testimoni. Il 6 giugno ai bordi delle foglie comparvero numerose macchie color ruggine; le nervature che passavano per le zone colpite erano color giallo-scuro. Nei giorni seguenti le chiazze si estendevano a tutta la pagina fogliare. Il 4 luglio le piante, completamente secche, vennero gettate.

Nella reazione coll'iodio la foglia mostrava delle macchie anche nella parte coperta dalla carta nera, che corrispondevano alle lesioni subite dalle foglie.

L'esperienza venne ripetuta in germinatoio di vetro dopo un periodo germinativo dal 12 al 29 giugno. Si ripeterono i fenomeni già accennati, ma più rapidamente e più accentuati. Le piante si dovettero gettare l'11 luglio.

L'*eroina* che venne sperimentata nel solo germinatoio zincato non determinò, da principio, alcuna anormalità; ma verso la fine di giugno le piante cominciarono a deperire rapidamente mostrando le prime foglie semplici ingiallite. Il fenomeno si propagò tosto alle foglie superiori. Il 16 luglio tutte le piante erano morte.

La reazione dell'iodio non manifestò nulla di anormale.

Papaverina. — Questo alcaloide venne sperimentato allo stato di tartarato nella concentrazione di 1 per mille dopo un periodo germinativo dal 15 al 27 giugno. Da principio le piante non presentarono fenomeni degni di rilievo, ma poi cominciò un lento progressivo deperimento che faceva appassire le foglie specialmente ai bordi. Il 20 luglio le piante vennero gettate.

Coll'iodio le foglie si comportarono normalmente salvo alcune chiazze nella parte scoperta.

Narcotina. — L'esperienza colla narcotina venne eseguita parallelamente a quella colla papaverina ed i risultati furono del tutto simili.

Coll'iodio le foglie si comportarono normalmente.

Cocaina. — Si posero a germinare, per questa esperienza, i semi di fagioli il 14 maggio e a germinazione avanzata, cioè il 27 maggio, si cominciò l'inaffiamento con soluzione a 1 per mille di cocaina neutralizzata con acido tartarico.

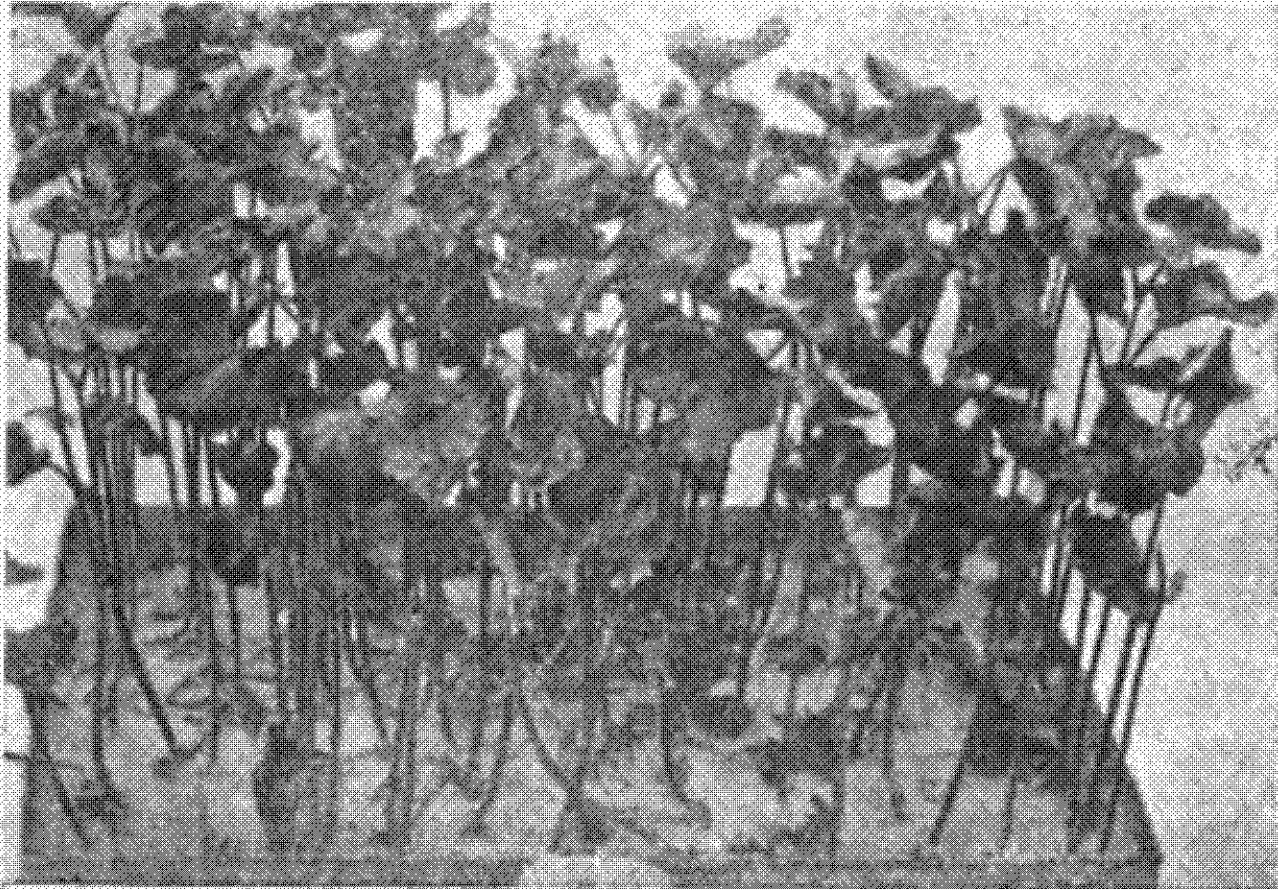



Fig. 15.

Le piantine assunsero presto una tinta leggermente più scura in confronto ai testimoni. Il 1° giugno si osservarono sulle foglie delle macchie brune caratteristiche a superficie lucida e trasparente. Le chiazze si estesero nei giorni successivi specialmente ai bordi delle foglie mentre apparivano numerose punteggiature giallo rossastre. Le foglie si andavano poi rapidamente seccando (fig. 15, fotografia dell'8 giugno) e cadevano mentre il picciolo rimaneva attaccato al fusto che si conservava rigido. Prima di poter sviluppare le prime foglie composte le piantine morirono e furono gettate il 18 giugno.

La reazione dell'amido risultò in alcuni casi debolissima. In altri la zona ricoperta dalla carta nera era alle volte marcata, ma tutta la lamina appariva cosparsa di una ornamentale macchiettatura corrispondente alle lesioni delle foglie.

L'esperienza, ripetuta in germinatoio di vetro dopo un periodo germinativo dal 15 al 27 giugno, diede risultati analoghi, ma come sempre i fatti apparvero più rapidamente e maggiormente accentuati.

Atropina. — L'atropina allo stato di tartarato (1 per mille di atropina) fu sperimentata parallelamente alla cocaina.

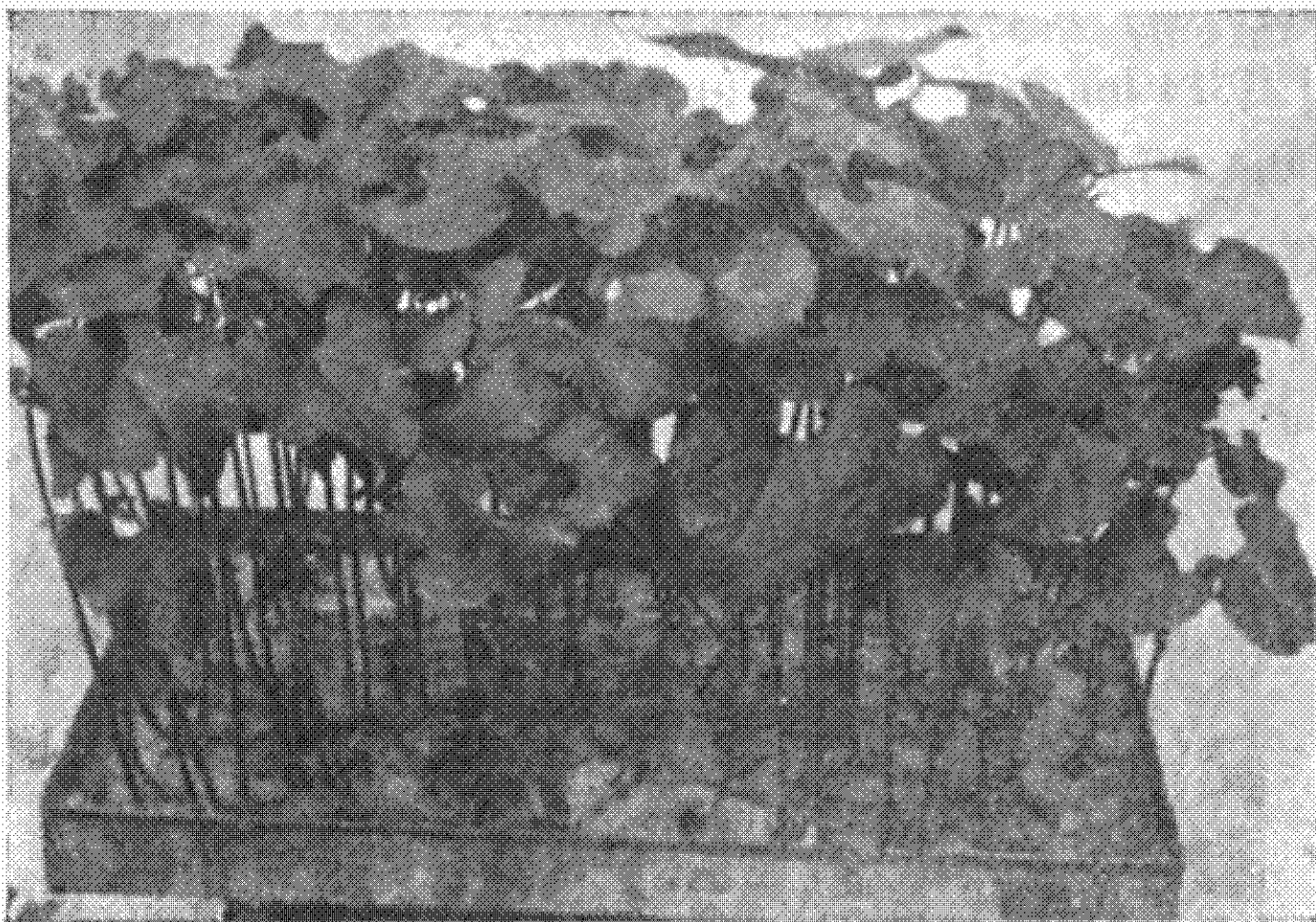



Fig. 16.

Per parecchi giorni le piante si svilupparono normalmente (fig. 16, fotografia del 1° giugno) non mostrando che un leggero ritardo nello sviluppo e un colore più scuro dei testimoni. Il 6 giugno comincia-

Fig. 17.

rono ad apparire sulle foglie specialmente nella parte centrale, delle piccole verruche giallo-rossastre che in seguito andavano aumentando di numero senza però che le piante avessero troppo a soffrire. L'accrescimento infatti continuava quasi normalmente. Quando le seconde

foglie composte erano già sviluppate, comparvero sulle prime foglie semplici chiazze rassomiglianti a quelle determinate dalla eroina. Da questo momento le piante cominciarono a deperire rapidamente (fig. 17, fotografia del 27 giugno). Soltanto due piantine riuscirono a fiorire ma non a fruttificare. Il 4 luglio le piantine vennero gettate.

L'esperienza venne ripetuta in germinatoio di vetro dopo un periodo germinativo dal 15 al 27 giugno. I fenomeni furono gli stessi, ma più accentuati. Le piante si gettarono il 25 luglio.

Sparteina. — Le piantine destinate a questa esperienza vennero trattate colla soluzione a 1 per mille di sparteina neutralizzata coll'acido tartarico dopo un periodo germinativo dal 15 al 27 giugno.

Non si ebbe da principio a notare la comparsa di alcun fenomeno degno di rilievo e neppure il colore più scuro delle foglie, tante volte osservato. Soltanto il 3 luglio cominciarono ad apparire numerose macchie brunastre, massime al centro delle foglie che poi rapidamente si seccavano.

La reazione dell'iodio dimostrò che l'amido era normalmente distribuito nelle foglie.

L'esperienza venne abbandonata il 15 luglio.

Caffeina, teobromina, acido metilurico, acido urico. — La caffeina, che venne studiata anche l'anno scorso fu sperimentata quest'anno tanto allo stato di tartarato che di fosfato alla concentrazione di 1 per mille di base; la teobromina allo stato di sale potassico in soluzione corrispondente a 1 per mille di alcaloide; gli acidi metilurico e urico anch'essi allo stato di sale potassico e alla concentrazione corrispondente a 1 di acido per mille.

Le esperienze furono iniziate il 22 maggio sopra piantine germinati dal 10 dello stesso mese.

Il tartarato di *caffeina* determinò gli stessi fenomeni osservati l'anno scorso (fig. 18. fotografia dell'8 giugno). Due giorni dopo l'inizio della somministrazione, sulle foglie, che avevano assunto una tinta molto più scura, comparvero, specialmente ai bordi, delle chiazze gialle mentre lo sviluppo veniva pressochè arrestato. Le chiazze si propagarono presto a tutta la lamina determinandone il disseccamento. Le foglie rimanevano tuttavia attaccate alle piante ed i fusti si conservavano rigidi. Le piante morirono prima di poter sviluppare le foglie composte e furono gettate il 20 giugno.

La reazione dell'iodio nelle foglie meno sofferenti dimostrò che l'amido non era uniformemente suddiviso ed apparivano delle chiazze colorate anche nella parte ricoperta. In quelle molto sofferenti l'amido non scomparve e le foglie rimanevano tutte colorate segnatamente lungo le nervature.

L'esperienza, come si disse, venne eseguita sperimentando la caffeina anche allo stato di fosfato in comparazione col tartarato. I fenomeni osservati si ripeterono in modo analogo; soltanto il fosfato

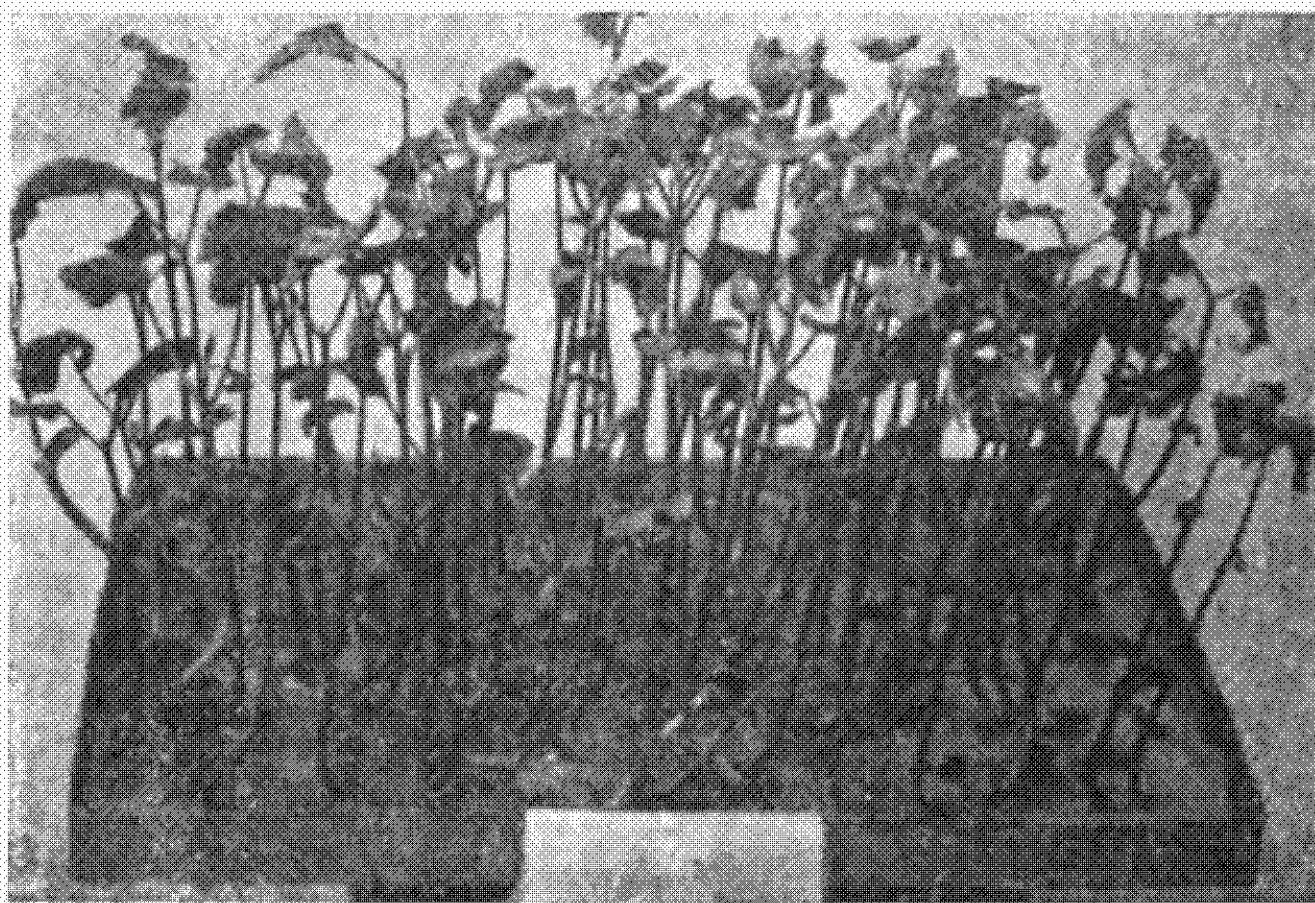



Fig. 18.

si dimostrò meno tossico esercitando più lentamente la sua azione: le piante poterono emettere anche le seconde foglie composte mentre lo sviluppo di quelle trattate col tartarato si arrestò all'emissione delle prime.

Le piante col tartarato furono gettate, completamente secche, 20 giorni dopo l'inizio dell'esperienza; quelle col fosfato dopo 26 giorni, quando non erano ancora morte sebbene fossero in cattive condizioni.

La *teobromina* somministrata allo stato di sale potassico determinò da principio un notevole sviluppo delle prime foglie semplici che si dimostravano assai grandi, più spesse e rigogliose di quelle dei relativi testimoni. L'emissione delle foglie composte avveniva invece con qualche ritardo. Col progredire dello sviluppo, sulle foglie semplici apparivano numerose zone più chiare quasi prive di clorofilla (fig. 19, piante innaffite con teobromina, fotografia del 1° giugno;

fig. 20, piante testimoni, fotografia dell'8 giugno). Si presentava cioè un fenomeno di albinismo, analogamente a quanto fu più volte os-

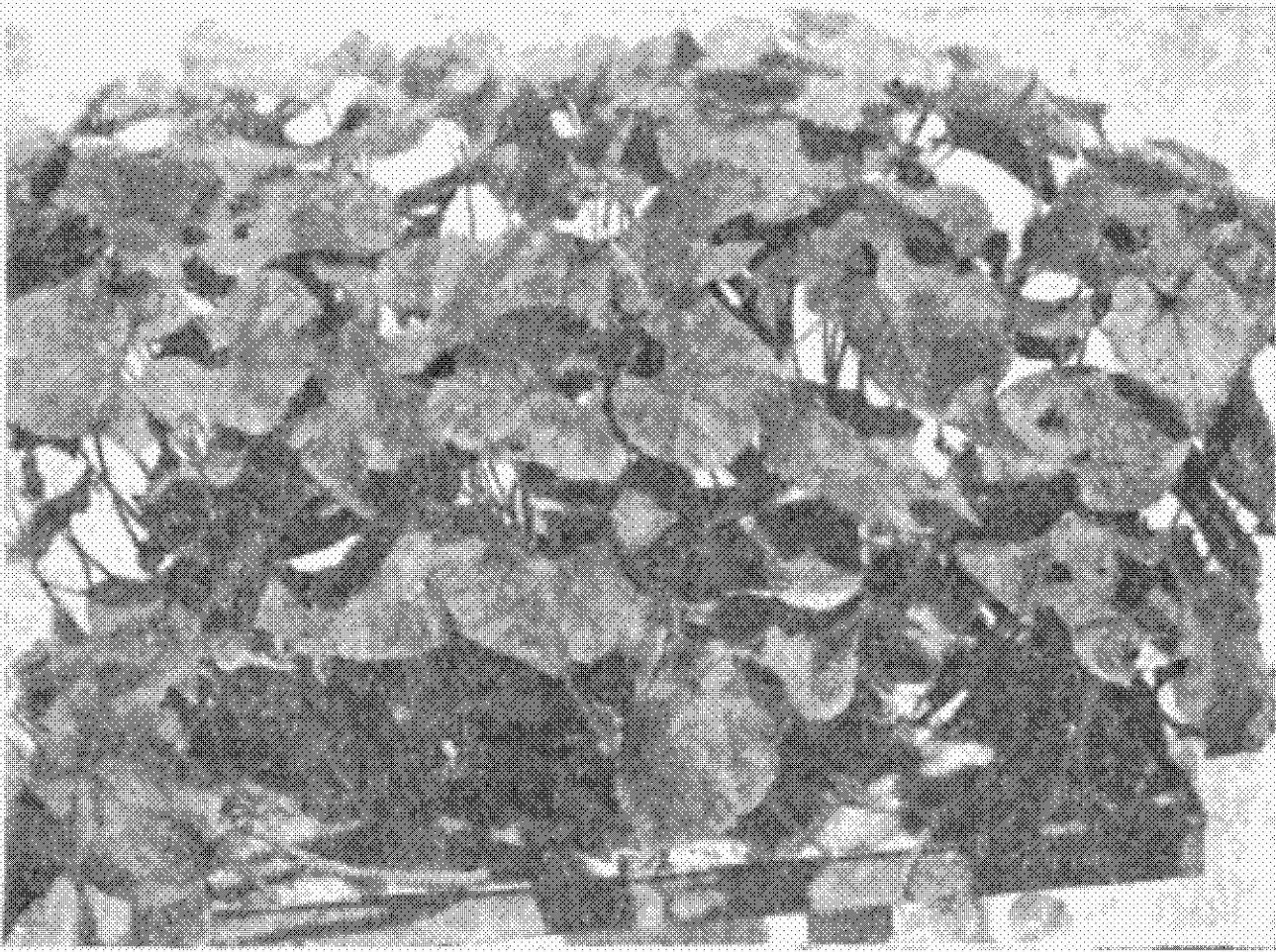



Fig. 19.

servato nelle piante trattate con nicotina. Mentre però l'albinismo determinato dalla nicotina è più spiccato e localizzato ai bordi delle foglie, quello causato dalla teobromina è diffuso in chiazze più chiare

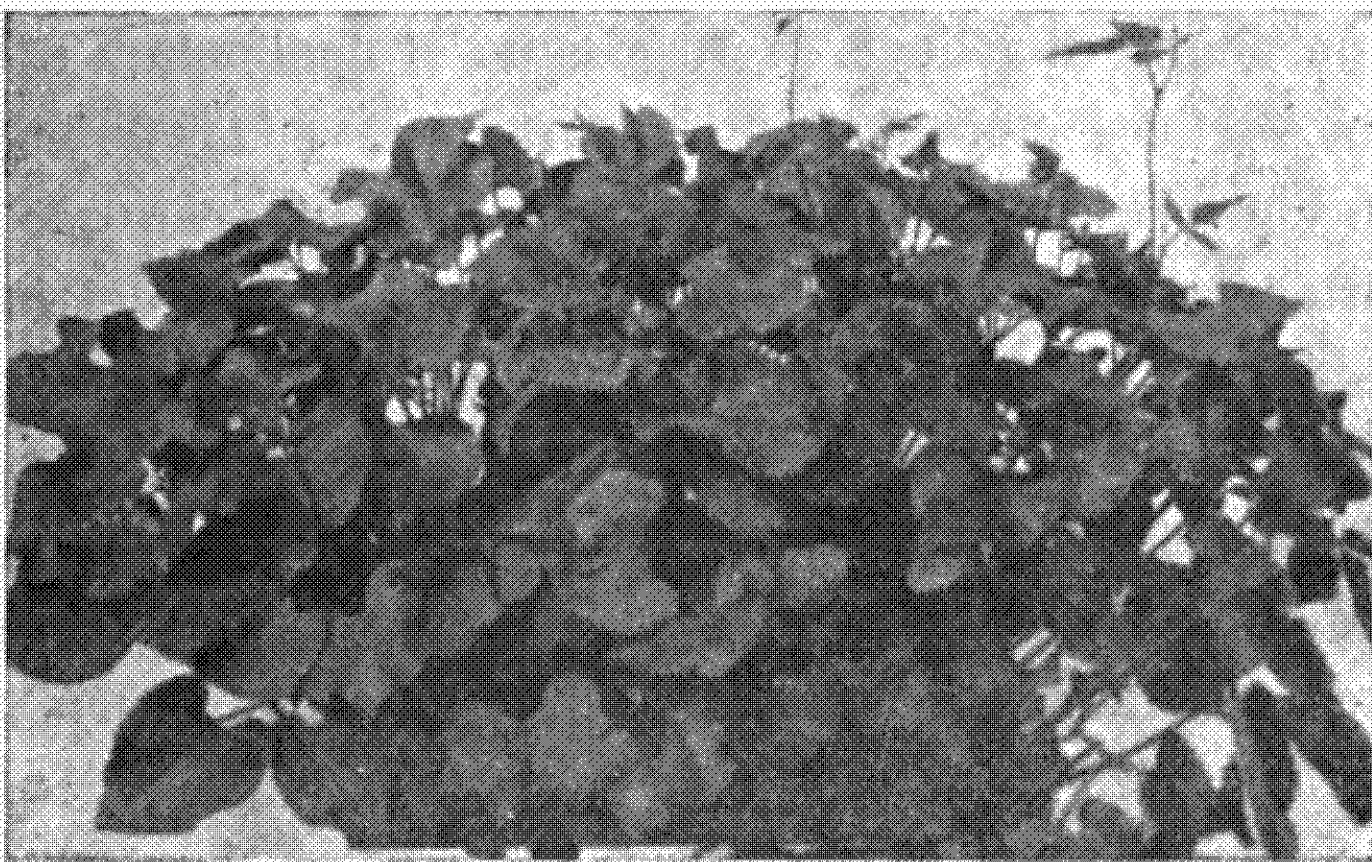



Fig. 20.

su tutta la lamina fogliare in modo assolutamente caratteristico per questa sostanza. Le foglie così albicate, di bellissimo effetto, presentavano screziature gialle che le facevano un poco rassomigliare alle foglie di Aucuba japonica.

Un'altra caratteristica delle foglie screziate è il contegno colla soluzione di iodio. Queste foglie si coloravano intesamente in azzurro anche in quelle parti che dal giorno precedente erano state ricoperte colla carta nera. Appariva cioè che le foglie conservavano forti quantità di amido anche nelle zone sottratte all'azione della luce. Coll'ulteriore sviluppo, la zona tenuta al buio si andava man mano manifestando, ma essa era ricoperta, come anche il resto della lamina, da chiazze colorate. La reazione si faceva sempre più debole.

Le piante albicate continuarono a vivere per lungo tempo senza mostrare segni di sofferenza notevoli; le foglie composte non dimostrarono caratteri particolari salvo qualche chiazza più o meno chiara ai bordi. Il 26 giugno le piante, che avevano emesso e sviluppate le terze foglie composte, vennero gettate quando le foglie albicate erano ingiallite e l'appassimento si estendeva alle foglie composte. Nelle foglie pressochè morte la reazione dell'iodio dimostrava che l'amido era scomparso.

L'esperienza ripetuta in germinatolo di vetro determinò gli stessi fenomeni, ma con decorso più rapido.

L'*acido metilurico* allo stato di sale potassico non diede per molto tempo e cioè fino all'emissione delle seconde foglie composte, alcun segno degno di rilievo. Il 10 giugno si cominciò a notare che nelle prime foglie composte erano apparse qua e là delle chiazze più chiare che presentavano una certa somiglianza con quelle delle piante trattate con teobromina. Questo fenomeno, che del resto non fu così appariscente come nelle prove colla teobromina, si propagò anche alle seconde foglie composte mentre si iniziava un deperimento generale delle piante che furono gettate il 26 giugno.

La prova dell'iodio non diede nulla di anormale, salvo qualche macchia scura nella parte della foglia ricoperta colla carta nera.

L'esperienza, ripetuta in germinatolo di vetro, diede risultati simili, ma più accentuati.

L'*acido urico* allo stato di sale potassico confermò il risultato ottenuto l'anno scorso. Non si ebbe ad osservare alcun fenomeno tossico nelle piante che crebbero rigogliosissime tanto nel germinatolo zincato, come in quello di vetro.

Le foglie, alla reazione dell'iodio, si comportarono normalmente.

Chinina. — La chinina, già studiata l'anno scorso venne sperimentata anche quest'anno allo stato di tartarato (1 per mille di chinina) sui fagioli germinanti dal 4 al 18 maggio. Le piante manifestarono subito una colorazione più cupa e lo sviluppo venne pressochè arrestato all'emissione delle prime foglie composte. Le foglie si raggrinzivano specialmente ai bordi, gli steli si ripiegavano e le radici annerivano. Le piante, che conservarono fino all'ultimo il colore verde cupo furono gettate il 12 giugno.

Coll'iodio le foglie si coloravano debolmente, ma in modo uniforme.

Cinconina. — Questa base fu sperimentata in soluzione a 1 per mille, neutralizzata con acido tartarico, parallelamente alla prova colla chinina. Si osservarono fenomeni perfettamente analoghi a quelli determinati dalla chinina, ma meno intensi. Coll'iodio le foglie si comportarono come quelle delle piante che ricevettero la chinina.

Stricnina. — La stricnina alla concentrazione dell'1 per mille fu impiegata allo stato di tartarato sopra fagioli germinanti dal 31 maggio al 15 giugno. Si osservarono, ripetuti, i fenomeni altre volte rilevati e cioè un maggior sviluppò delle piante all'inizio del trattamento rispetto ai testimoni. Le radici stentavano però a penetrare nel cotone e l'accrescimento si arrestò alle seconde foglie composte. Le piantine furono gettate il 30 giugno.

Le foglie non si colorarono uniformemente coll'iodio e le macchie si estendevano anche alle zone tenute coperte colla carta nera.

Riassunto e conclusioni.

Riassumiamo, nel quadro che segue, i risultati delle esperienze descritte in questa prima parte della Memoria:

SOSTANZA IMPIEGATA	AZIONE ESERCITATA
Monometilamina.	Fenomeni tossici poco rimarchevoli.
Dimetilamina.	Fenomeni tossici più accentuati in confronto del monometilamina.
Trimetilamina.	Azione maggiormente tossica e più rapida di que esercitata dalle altre due amine, che si manifesta c disseccamento delle foglie.
Isoamilamina.	Le prime foglie semplici si seccano rapidamente ; prime composte appariscono quasi prive di clorofill si seccano in breve.
Tartarato di tetrametilammonio.	Aspetto caratteristico delle piante. — Fenome tossici poco rimarchevoli.
Tartarato di tetraetilammonio.	Aspetto caratteristico delle piante. — Fenom tossici poco rimarchevoli.
Sali ammonici.	Sviluppo normale.
Urea.	Sviluppo rigoglioso.
Guanidina.	Le piantine manifestano notevoli sofferenze pri nelle foglie che appassiscono, poi negli steli che ripiegano.
Cianamide.	Azione marcatamente tossica che si manifesta coll' passimento delle foglie e successivo arresto di svilup
Cianuro di potassio.	Arresto di sviluppo, le foglie si increspano ; i fu tendono a ripiegarsi.
Cianato di potassio.	Rallentamento di sviluppo, le foglie si incresp poi appassiscono ; i fusti rimangono eretti.
Salicilato di potassio.	Qualche ritardo nello sviluppo, ma le pian giungono a fioritura e maturano alcuni semi.
alicilato di metile.	Azione marcatamente tossica che si manifesta d l'emissione delle seconde foglie composte.
irocatechina.	Le piantine cominciano presto a dar segni di e nza t ttavia continuano [illegible]

SOSTANZA IMPIEGATA	AZIONE ESERCITATA
...aiacolo.	Lo sviluppo si arresta all'inizio dell'emissione delle prime foglie composte; in breve le plautine muoiono.
...ilina.	Notevoli fenomeni tossici che si manifestano sulle foglie e arresto di sviluppo dopo alcuni giorni dall'inizio del trattamento.
...etanilide.	Ingiallimento delle foglie, disfacimento dei fusti, arresto di sviluppo. Il deperimento si inizia più rapidamente che nel caso dell'anilina.
...tilacetauilide (Esalgina).	Fenomeni tossici simili a quelli provocati dall'acetanilide, ma più accentuati.
...dolo.	I fusti appassiscono, le piantine si piegano e muoiono in breve.
...tilindolo.	Azione simile a quella dell'indolo, ma meno rapida, forse in causa della poco solubilità.
...idina.	Sviluppo rigoglioso normale.
...eridina.	Lieve rallentamento di sviluppo; le foglie mostrano qualche chiazza giallastra, ma le piantine continuano a vivere in modo abbastanza rigoglioso.
... etilpiperidina.	Notevoli fenomeni tossici che si manifestano sulle foglie, che si cospargono di macchie, e sui fusti che si ripiegano.
...etilpiperidina.	Fenomeni tossici che si manifestano coll'appassimento delle foglie. I fusti rimangono eretti.
...erina.	Azione non molto dissimile da quella esercitata dalla n-metilpiperidina; le foglie appassiscono e i fusti si ripiegano.
...nina.	Le piantine dimostrano presto di soffrire; le foglie si seccano, ma i fusti rimangono eretti.
...tarato di dimetilpiperilammonio.	Aspetto caratteristico delle piante simile a quell determinato dalle altre basi quaternarie. ma men accentuato. Tossicità limitata.
...cotina.	Disseccamento delle foglie semplici; albinismo dell prime foglie composte.

SOSTANZA IMPIEGATA	AZIONE ESERCITATA
Morfina.	Fenomeni tossici non molto rimarchevoli.
Codeina.	Tossicità maggiore della morfina: le foglie si coprono di chiazze e si seccano.
Eroina.	Tossicità notevole esercitata sulle foglie che gialliscono.
Papaverina.	Le piantine, qualche tempo dopo la somminis zione deperiscono progressivamente; le foglie app siscono, massime ai bordi.
Narcotina.	Azione simile a quella esercitata dalla papaver
Cocaina.	Le foglie si ricoprono di chiazze brune; le pi tine muoiono prima di poter sviluppare le fo composte.
Atropina.	Le foglie si ricoprono prima di verruche po chiazze. Le piantine, a sviluppo avanzato mostran soffrire notevolmente, tuttavia alcune giungono a ritura.
Sparteina.	Le foglie si ricoprono di macchie brunastre disseccano rapidamente.
Caffeina.	Le foglie, che si ricoprono di chiazze gialle, si seccano rapidamente.
Teobromina.	Tossicità non molto forto che si manifesta co biniamo delle foglie semplici.
Acido metilurico.	Tossicità limitata i cui primi segni apparisc dopo l'emissione delle seconde foglie composte.
Acido urico.	Sviluppo rigoglioso.
Chinina.	Lo sviluppo si arresta, le foglie raggrinzis gli steli si ripiegano.
Cinconina.	Fonomeni tossici analoghi a quelli determi dala chinina, ma meno intesi.
Stricnina.	Lo sviluppo si arresta all'emissione delle sec fo lie com oste.

Come s'è detto nell'introduzione di questa prima parte della Memoria, le esperienze della scorsa estate ebbero lo scopo di proseguire nello studio dell'azione dei diversi gruppi di sostanze organiche sullo sviluppo delle piantine di fagioli ma sopratntto di comparare l'azione di alcuni composti fondamentali con quella dei loro più prossimi derivati.

I risultati che emergono dalle esperienze ora descritte e riassunti nel precedente specchio, possono essere brevemente commentati nel seguente modo:

Per accertare l'influenza dei gruppi metilici abbiamo anzitutto sperimentato le tre amine metilate, la monometilamina, la dimetilamina e la trimetilamina allo stato di tartarati e di fosfati. L'effetto fu quello previsto; mentre i rispettivi sali ammonici non esercitano una speciale azione, le tre amine si dimostrarono venefiche ma in grado diverso col numero crescente dei metili, per cui la monometilamina è la meno tossica e la sua azione meno pronta, mentre la più rapida e nell'effetto più efficace è la trimetilamina.

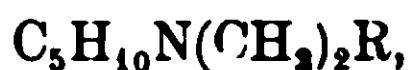
In relazione colle amine abbiamo studiato l'effetto dei composti quaternari: i tartarati e i fosfati di tetrametil e tetraetilammonio $(CH_3)_4N.R$ e $(C_2H_5)_4N.R$. Le due sostanze si mostrarono meno tossiche, ma in accordo colla loro speciale struttura e col loro peculiare contegno chimico, in modo diverso dalle amine ora menzionate. Al colore molto più scuro delle foglie si associò un abito tanto caratteristico da poter servire quasi come mezzo per riconoscere per questa via i composti quaternari.

In seguito all'azione fortemente venefica della caffeina o trimetilxantina $C_5HO_2N_4(CH_3)_3$, osservata l'anno scorso, era da aspettarsi che la teobromina $C_5H_2O_2N_4(CH_3)_2$ o dimetilxantina avesse un effetto più moderato. Così è realmente. Le piantine si mantengono più a lungo in vita e le prime foglie non appassiscono così rapidamente come colla caffeina, ma modificano l'aspetto in modo assai caratteristico presentando un grazioso fenomeno di albinismo che si manifesta con screziature gialle che ricordano un poco quelle dell'Aucuba japonica.

Dopo questo risultato appariva probabile che anche l'acido metilurico $C_5H_3O_3N_4.CH_3$ avesse qualche azione venefica sulle piantine di fagioli in confronto all'acido urico $C_5H_4O_3N_4$ che, come avevamo

trovato l'anno scorso. non ne possiede alcuna. Le prove di confronto, eseguite coi rispettivi sali potassici confermarono la supposizione.

In seguito a queste esperienze ci parve opportuno esaminare il contegno di alcuni derivati naturali ed artificiali della piperidina $C_5H_{10}NH$ ed in proposito abbiamo studiata l'azione della n-metilpiperidina $C_5H_{10}N . CH_3$, del tartarato di dimetilpiperilammonio

$$C_5H_{10}N(CH_3)_2R,$$

della conina o α-propilpiperidina $C_5H_0NH . C_3H_7$ e infine della piperina $C_5H_{10}N . C_{12}H_9O_3$. La piperidina si dimostrò questa volta non del tutto indifferente, ma le piantine, con qualche lieve sofferenza arrivarono a completo sviluppo; tutti i suaccennati derivati si mostrarono invece più o meno decisamente tossici e condussero all'appassimento delle piantine.

Passando ad altri alcaloidi naturali abbiamo voluto comparare l'azione della morfina $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$ a quella della codeina o metilmorfina $C_{17}H_{17}NO(OH) (OCH_3)$. La comparazione in questo caso era interessante perchè si trattava di vedere se anche l'eterificazione di un ossidrile col metile avesse per effetto un'esaltazione delle proprietà tossiche dell'alcaloide contrariamente all'opinione di quanto dai più finora si credeva. Così è difatto; mentre la morfina non determina fenomeni tossici molto rimarchevoli, la codeina conduce all'appassimento delle piantine. Abbiamo sperimentato anche la diacetilmorfina (eroina) $C_{17}H_{17}NO(OC_2H_3O)_2$, che dimostrò pure proprietà maggiormente tossiche della morfina.

Ci sembrò interessante anche la comparazione della chinina $C_{19}H_{21}ON_2 . OCH_3$ la cinconina $C_{19}H_{22}ON_2$ sebbene in questo caso la differenza di costituzione non fosse di un metile soltanto, ma di un ossimetile. Non pertanto la cinconina si mostrò meno venefica della chinina producendo presso a poco gli stessi fenomeni, ma iu modo meno accentuato.

Estendendo anche su altri alcaloidi le nostre prove per acquistare esperienza maggiore, abbiamo confrontato l'azione dell'atropina $C_8H_{14}N(O . C_9H_9O_2)$ con quella della cocaina $C_8H_{13}N(O . C_7H_5O) (COOCH_3)$ che hanno il nucleo fondamentale in comune ma con diverse aggiunte: nel primo caso un ossidrile eterificato dall'acido tropico, nel secondo dall'acido benzoico con un'appendice carbossimetilica. Le prove di

confronto hanno dimostrato che entrambi questi alcaloidi hanno azione venefica, ma quella della cocaina è assai più pronta ed intensa di quella dell'atropina. Questa notevole differenza nella tossicità dei due alcaloidi è probabilmente da attribuirsi non già alla presenza del radicale dell'acido benzoico in luogo di quello dell'acido tropico nella cocaina ma bensì al gruppo carbossimetilico.

Quale seguito allo studio della morfina abbiamo sperimentato anche la papaverina e la narcotina, quali alcaloidi isochinolinici, per vedere se la loro azione fosse diversa da quella della morfina come lo è la loro costituzione. Realmente le due basi sono assai più tossiche della morfina e si assomigliano nei loro effetti.

È velenosa pure la sparteina la cui costituzione non è del tutto accertata.

Infine abbiamo ripetuto le esperienze dell'anno scorso colla nicotina e la stricnina; abbiamo così potuto confermare che la seconda all'inizio del trattamento produce un maggior sviluppo delle piantine rispetto ai testimoni; poi l'accrescimento si arresta e le piantine periscono. Anche l'isoamilamina $(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CH_2NH_2$, che venne sperimentata parallelamente alla nicotina, si dimostrò molto velenosa producendo fenomeni simili a quelli determinati dalla nicotina. Siccome le piantine perirono troppo rapidamente, l'esperienza va ripresa, anche per il confronto coll'amilamina normale.

Dopo questi concordi risultati che attestano tutti l'influenza dei metili sull'azione tossica delle sostanze fin qui sperimentate, ci è parso utile esaminare il contegno di qualche composto aromatico anche estraneo al regno vegetale. Così abbiamo impiegato l'anilina $C_6H_5NH_2$, l'acetanilide $C_6H_5NH . COCH_3$ e la metilacetanilide o esalgina $C_6H_5N . CH_3 . COCH_3$; tutte tre le sostanze si mostrarono venefiche, ma l'acetanilide più dell'anilina e l'esalgina più delle altre due.

Anche comparando l'azione della pirocatechina $C_6H_4(OH)_2$ con quella del guaiacolo $C_6H_4OH . OCH_3$ si potè confermare la regola, in quanto il guaiacolo si dimostrò più tossico della pirocatechina.

Era pure nostra intenzione di paragonare l'effetto dell'indolo con quello dell'α-metilindolo, ma per la poca solubilità di quest'ultimo la prova riuscì incerta. Entrambe le sostanze si dimostrarono per altro velenose.

Inoltre l'esperienza col salicilato di potassio $C_6H_4 . OH . COOK$ e col salicilato di metile $C_6H_4 . OH . COOCH_3$ dimostrò che il metile anche quando eterifica il carbossile determina un'azione tossica.

Fuori di programma stanno, per così dire, le prove che abbiamo fatto con alcuni corpi della serie ureica e cianica, ma la comparazione degli effetti prodotti da queste sostanze poteva interessare da un altro punto di vista. Il risultato è stato questo: che la cianamide e la guanidina si dimostrarono velenose mentre coll'urea si ebbe uno sviluppo straordinariamente rigoglioso. Il cianuro ed il cianato di potassio dimostrarono pure azione tossica. È rimarchevole la differenza fra l'azione dell'urea $CO(NH_2)_2$ e quella della guanidina $C(NH)(NH_2)_2$, dovuta come apparirebbe, alla sostituzione dell'imino all'ossigeno, ciò che starebbe in accordo colla forte tossicità della cianamide, che può essere considerata nella sua forma tautomera come la carbodiimide $CN . NH_2 \rightleftarrows C(NH)_2$.

Dalle esperienze descritte risulta dunque, che la nostra supposizione espressa in seguito alle prove fatte l'anno scorso con la xantina e la trimetilxantina (caffeina) riguardo alla possibile influenza dei metili è stata largamente e pienamente confermata; crediamo si possa ora affermare con certezza che i metili, lungi dall'avere una influenza protettrice sui gruppi reattivi quali gli ossidrili ed i gruppi aminici ed iminici, esaltano l'azione delle sostanze fondamentali che li contengono, Ma non sono soltanto i gruppi metilici che modificano l'azione dei composti organici sulle piantine di fagioli; anche gli altri radicali hanno il loro significato: così il gruppo propilico nella conina, l'acetile nell'acetilpiperidina, nell'acetilmorfina e nell'acetanilide ed il radicale dell'acido piperinico nella piperina.

Davanti a questo quadro si è portati a credere che le piante partendo dai composti più semplici fondamentali li adornino, per così dire, chimicamente di gruppi alchilici o acidi e di catene laterali per adibirli a speciali funzioni.

Per quanto riguarda la reazione dell'iodio risulta dalle esperienze menzionate nella parte descrittiva, che le sostanze venefiche da noi sperimentate sulle piantine di fagioli influiscono in alcuni casi sulla migrazione dell'amido durante la notte, per cui la colorazione compare anche dove la foglia era stata coperta dalla carta nera. Anche la formazione dell'amido ne viene ostacolata, perchè spesso le foglie

non risultano uniformemente colorate dall'iodio, ma nel loro aspetto presentano delle discontinuità in forma di macchie o venature. L'azione delle sostanze tossiche si manifesta però tanto sul processo della formazione, come su quello dell'idrolisi dell'amido ed a seconda che l'una o l'altra prevalga, la foglia assume per ii trattamento coll'iodio un aspetto particolare.

SECONDA PARTE.

Colle esperienze dello scorso anno descritte nella nostra X Memoria abbiamo dimostrato che varie sostanze organiche messe a contatto delle poltiglie di spinaci vengono ossidate per azione dei principi attivi contenuti nelle piante. Abbiamo voluto quest'anno sperimentare altri composti quali gli acidi lattico, ossalico, succinico, malico mandelico; il toluolo, la cumarina e vari chetoni cioè il metiletilchetone, il montone, il cicloesanone e i tre metilcicloesanoni isomeri. Abbiamo prescelto queste sostanze perchè, conformemente e quanto avevamo detto in fine della nostra X Memoria, appariva opportuno comparare l'azione catalizzatrice della luce con quella degli enzimi vegetali nelle ossidazioni. Le sostanze ora menzionate sono state appunto studiate da Ciamicoian e Silber nel loro contegno alla luce in presenza di ossigeno (1).

Inoltre abbiamo studiato il comportamento dell'acido benzoico inoculato nelle piante viventi di mais, poichè altre esperienze ci avevano dimostrato che questa sostanza scompare in gran parte dalle piante senza che peraltro venga eliminata, come taluni corpi volatili, quali la piridina e la nicotina, per gii organi aerei (2).

Acido lattico. — Per studiare il contegno dell'acido lattico colla poltiglia di spinaci, si trattò in un pallone mezzo Kg. di poltiglia

(1) Ciamician e Silber. Azioni chimiche della luce: 7. Memoria, Memorie della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, serie VI, voi. IX, pag. 168 (1911-12); 8 Memoria, serio VII, voi. II, pag. 188 e seguenti (1914-15).

(2) Come fu accennato nella nostra precedente Memoria, la nicotina inoculata nel mais allo stato di tartarato, viene in parte eliminata dalle foglie. Abbiamo perciò voluto ricercare se anche la nicotina contenuta normalmente nel tabacco fosse in parte traspirata. Il risutato fu negativo.

con 10 gr. di acido lattico sciolti in 500 cc. di acqua e un poco di toluolo come antisettico. L'esperienza venne iniziata il 23 novembre e si lasciò il miscuglio a se fino al 16 gennaio. Durante questo tempo si faceva passare continuamente attraverso la massa una lenta corrente di ossigeno. Colla massa si preparò quindi un estratto acquoso che fu portato al volume di due litri.

Per ricercare i prodotti volatili che presumibilmente si sarebbero formati nell'ossidazione dell'acido lattico, l'estratto venne distillato. Sulle prime porzioni del liquido raccolto, che erano neutre al tornasole, si eseguì la prova col nitrato d'argento ammoniacale. Si ebbe una forte riduzione indicante la presenza dell'aldeide acetica; questo corpo si era dunque originato per ossidazione dell'acido lattico.

Acido ossalico. — Per questa esperienza si pose, come precedentemente mezzo Kg. di poltiglia di spinaci con 10 gr. di acido ossalico sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo e si lasciò il tutto in corrente di ossigeno dal 23 novembre all'8 gennaio.

Colla massa si preparò quindi l'estratto acquoso che fu portato al volume di due litri. Sopra una parte aliquota si dosò l'acido ossalico precipitandolo come ossalato di calcio. Si ottennero gr. 0,059 di ossido di calcio, corrispondenti a gr. 1,90 di acido ossalico in tutto l'estratto.

Un'altra parte aliquota (200 cc.) venne distillata per vedere se si fosse formata aldeide formica. La reazione del nitrato d'argento ammoniacale fu però negativa.

Un'altra parte aliquota dell'estratto venne trattata con emulsina e dopo 24 ore di riposo fu dosato l'acido ossalico per vedere se esso avesse dato origine a qualche composto di natura glucosidica. Non si ebbe alcun aumento nella quantità di detto acido.

Per controllo si determinò l'acido ossalico negli spinaci che non avevano subito alcun trattamento. A tal fine se ne estrassero 500 grammi con acqua ed il liquido venne portato a 2 litri; 100 cc. di questi diedero gr. 0,0925 di ossido di calcio da cui si calcola un tenore in acido ossalico pari a gr. 2,98 nei 500 gr. di spinaci.

Le esperienze coll'acido ossalico indicano dunque che questo corpo si era pressochè completamente ossidato.

Acido succinico. — L'esperienza venne eseguita nelle condizioni precedentemente indicate, con 10 gr. di acido succinico.

Si eseguì, come al solito, l'estratto acquoso, che venne portato al volume di 2 litri. Una parte dell'estratto venne distillata per ricercarvi l'acido acetico e le aldeidi eventualmente formatesi per ossidazione. Per l'acido acetico la prova fu negativa perchè il liquido aveva reazione neutra; il nitrato d'argento ammoniacale venne invece ridotto, indicando la presenza di aldeide acetica.

Sopra un'altra parte dell'estratto venne dosato l'acido succinico allo stato di succinato di bario. A tal fine 100 cc. vennero neutralizzati con carbonato sodico e precipitati all'ebollizione con cloruro di bario. Si ottenne una quantità di succinato pari a gr. 2,35 di acido succinico nell'estratto totale in confronto dei 10 gr. introdotti.

Un'altra parte aliquota (100 cc.) dell'estratto venne trattata con emulsina per vedere se si fosse formato qnalche corpo di natura glucosidica. La determinazione dell'acido succinico ne indicò un contenuto totale di gr. 3,37. Da ciò risulta che una parte dell'acido succinico si era combinata in un composto scindibile dall'emulsina.

Acido malico. — A mezzo Chgr. di poltiglia di spinaci vennero aggiunti 10 gr. di acido malico sciolti in 500 cc. di acqua e un poco di toluolo. Il miscuglio si lasciò in corrente di ossigeno dal 23 novembre al 15 gennaio.

L'estratto acquoso della massa, portato al volume di 2 litri, venne distillato. Il liquido raccolto, che aveva reazione neutra, venne nuovamente distillato per raccogliere le sostanze più volatili in piccolo volume. L'operazione fu ripetuta varie volte. Il distillato ultimo riduceva fortemente il nitrato d'argento ammoniacale. Abbiamo attribuito la reazione alla presenza dell'aldeide acetica essendo riuscita negativa la ricerca dell'aldeide formica.

Acido mandelico. — Per l'esperienza con questa sostanza si mescolarono 500 gr. di poltiglia di spinaci con 10 gr. di acido mandelico e mezzo litro d'acqua e si lasciò il miscuglio per un mese in corrente di ossigeno. Colla massa fu quindi preparato un estratto acquoso che venne distillato in corrente di vapore per ricercare gli acidi volatili. Il distillato aveva reazione neutra. Il residuo della distillazione cedette all'etere soltanto mezzo gr. di acido mandelico.

Per vedere se l'acido mandelico si fosse combinato in un composto di natura glucosidica, abbiamo fatto bollire una parte del liquido con

acido solforico diluito. Estraendo quindi di nuovo con etere si ebbe una quantità totale di acido mandelico pari a gr. 7.

L'esperienza venne ripetuta in matraccio chiuso riempito di anidride carbonica, anzichè in corrente di ossigeno. L'estratto acquoso della massa, dibattuto con etere cedette al solvente gr. 7,80 di acido mandelico. Dal residuo dell'estrazione bollito con acido solforico diluito, non se ne ottenne traccia alcuna.

Da queste prove parrebbe dunque che l'acido mandelico venisse trasformato in larga misura in un composto scindibile dall'acido solforico diluito a differenza di altri casi in cui solo una piccola parte della sostanza rimane legata in una forma scomponibile dagli acidi per idrolisi. Questa azione sarebbe peraltro determinata dalla presenza dell'ossigeno. L'esperienza deve essere ripetuta anche per vedere se fosse possibile di isolare il composto formatosi e che non è estraibile dall'etere.

Toluolo. — In un matraccio della capacità di circa 5 litri vennero posti, il 7 dicembre, gr. 500 di poltiglia di spinaci gr. 10 di toluolo e 500 cc. d'acqua. Il matraccio fu riempito di ossigeno, chiuso alla lampada e lasciato a sè fino al 6 febbraio.

Colla massa si preparò un estratto acquoso, che venne neutralizzato con carbonato sodico e distillato in corrente di vapore per eliminare il toluolo. Il residuo della distillazione, acidificato, venne estratto con etere per la ricerca dell'acido benzoico. La reazione col cloruro ferrico fu però negativa. Il toluolo non viene quindi ossidato.

Cumarina. — L'esperienza con questa sostanza venne eseguita mescolando con 500 gr. di poltiglia di spinaci, 10 gr. di cumarina e 500 di acqua con un poco di toluolo come antisettico. Il miscuglio fu lasciato a sè in corrente di ossigeno dal 20 novembre al 21 gennaio.

Venne quindi preparato un estratto acquoso che, esaurito con etere, lasciò soltanto gr. 2,11 di cumarina in confronto dei 10 gr. introdotti. In vista della piccola solubilità della cumarina e supponendo che essa fosse rimasta aderente al panello residuo dell'estrazione, lo abbiamo esaurito con etere, poi con alcool, acido acetico glaciale e cloroformio. Si ottennero così infatti nuove quantità di cumarina, ma non si rilevò la presenza della diidrocumarina, che si forma invece per azione della luce.

Metiletilchetone. — In un matraccio dalla capacità di 5 litri si posero il 7 dicembre gr. 500 di spinaci, gr. 500 di acqua, gr. 10 di metiletilchetone. Il matraccio venne quindi riempito di ossigeno, chiuso alla lampada e lasciato a sè fino al 1° febbraio.

All'apertura del matraccio si notò una lieve aspirazione. Il contenuto venne estratto con acqua ed il liquido distillato in corrente di vapore fino ad eliminazione degli acidi volatili. Il distillato venne bollito con carbonato di calcio, quindi filtrato ed evaporato a secco. Si ottennero gr. 2,5 di sali di calcio. Questi vennero sciolti in acqua e la soluzione fu trattata con nitrato d'argento in difetto. A caldo il liquido annerì fortemente indicando la presenza dell'acido formico. Si fece bollire fino a completa riduzione; dal filtrato, per precipitazione frazionata con nitrato d'argento si ottennero due porzioni. che analizzate diedero numeri corrispondenti al sale argentico dell'acido propionico.

Prima frazione:

Gr. 0,4084 di sostanza diedero gr. 0.2426 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: Ag 59,65,

Trovato : Ag 59,40.

Seconda frazione:

Gr. 0,4184 di sostanza diedero gr. 0,2484 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: Ag 59,65.

Trovato : Ag 59,36.

Mentone. — In due matracci della capacità di 5 litri vennero posti rispettivamente 500 gr. di poltiglia di spinaci, 500 cc. di acqua e 10 gr. di mentone. I matracci furono quindi riempiti di ossigeno, chiusi alla lampada e lasciati a sè dal 7 dicembre al 7 febbraio.

Si preparò con tutta la massa un estratto acquoso. La metà del liquido venne neutralizzata con carbonato sodico e distillata in corrente di vapore. Il distillato, estratto con etere, dimostrò di contenere gr. 2,5 di mentone inalterato in confronto ai 10 gr. introdotti.

Il liquido residuo della distillazione, estratto con etere diede una piccola quantità di una sostanza oleosa che non potè essere identificata. Il liquido stesso venne allora acidificato con acido solforico ed estratto nuovamente con etere. Per evaporazione dell'etere si ot-

tenne un residuo oleoso del peso di gr. 3,15 dal quale si separarono nel vuoto numerosi cristalli.

L'altra metà dell'estratto primitivo venne distillata senza saturarla con carbonato; nel distillato si separò il mentone e si eseguì la ricerca dell'acetone che riuscì negativa. Il residuo della distillazione venne saturato con carbonato sodico, evaporato a secco, ripreso con acqua e la soluzione, acidificata con acido solforico, venne estratta con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo oleoso, simile al precedente, del peso di gr. 2,70 e dal quale, nel vuoto, si separarono numerosi cristalli. I due estratti furono riuniti e distillati in corrente di vapore. Il distillato, che aveva reazione acida, venne bollito con carbonato di calcio, filtrato e evaporato a secco. Il residuo pesava gr. 2,80. Questo, sciolto in acqua, venne precipitato frazionatamente con nitrato d'argento. Si ottenne a caldo una forte riduzione che indicò la presenza dell'acido formico. Si separarono quindi due frazioni di sali d'argento la prima delle quali, analizzata, diede una percentuale d'argento intermedia fra l'acetato e il proponiato; la seconda diede risultato corrispondente all'acetato d'argento.

Prima frazione:

Gr. 0,2027 di sostanza diedero gr. 0,1238 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: 59,65.

Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$: 64,66.

Trovato: 61,07.

Seconda frazione:

Gr. 0,1201 di sostanza diedero gr. 0,1030 di Ag.

In 100 parti.

Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$: 64,66.

Trovato: 64,52.

Il liquido rimasto indietro da quest'ultima distillazione venne estratto ripetutamente con etere. Per evaporazione del solvente si ottennero numerosi cristalli che, decolorati con nero animale e ricristallizzati dall'acqua, fondevano a 184-186°. Tale è il punto di fusione dell'acido succinico. Mescolando questi cristalli coll'acido succinico, il punto di fusione rimase inalterato e quindi risultò stabilita la sua identità.

Cicloesanone. — Si lasciarono a contatto dal 7 dicembre al 23 gennaio 10 gr. di cicloesanone con 500 gr. di poltiglia di spinaci e 500 gr. di acqua in matraccio chiuso riempito di ossigeno. All'apertura del matraccio si notò forte pressione.

Una piccola parte dell'estratto acquoso, titolata con soda decinormale dimostrò un'acidità totale pari a gr. 4,80 di acido acetico, mentre in un estratto di controllo l'acidità era di gr. 1,90. Tutto il rimanente estratto venne neutralizzato con carbonato sodico ed estratto con etere. Per evaporazione del solvente si ebbe un residuo liquido che pesava gr. 2,15. La reazione di Angeli fu negativa.

Il liquido primitivo venne quindi acidificato con acido solforico ed estratto con etere. Nell'estratto etereo, liquido, del peso di gr. 0,8 si ricercarono gli acidi adipico e capronico che Ciamician e Silber ottennero per azione della luce sul cicloesanone. Il risultato fu negativo.

Il liquido acido residuo dell'estrazione venne distillato in corrente di vapore per identificare gli acidi volatili. Il distillato fu bollito con carbonato di calcio, filtrato, evaporato a secco nel vuoto. Si ottennero gr. 2,7 di sali di calcio, che vennero sciolti in acqua e precipitati frazionatamente con nitrato d'argento. L'annerimento, ottenuto a caldo, ci indicò la presenza dell'acido formico. Si separarono quindi due frazioni la prima delle quali diede all'analisi una percentuale d'argento che si avvicina a quella dell'acido butirrico e la seconda a quella dell'acido propionico.

Prima frazione:

Gr. 0,5602 di sostanza diedero gr. 0,3065 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_4H_7O_2Ag$: Ag 55,36.

Trovato: Ag 54,71.

Seconda frazione:

Gr. 0,4346 di sostanza diedero gr. 0,2547 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: Ag 59,65.

Trovato: Ag 58,65.

o-Metilcicloesanone. — In due matracci della capacità di 5 litri si distribuirono 20 gr. del chetone con 1 Chgr. di poltiglia di spinaci e 1 litro d'acqua. I matracci, riempiti di ossigeno e saldati alla lampada vennero lasciati a sè per un mese.

All'apertura dei matracci si ebbe forte aspirazione. La massa venne neutralizzata con carbonato sodico e distillata col vapore. Il distillato diede un estratto etereo del peso di gr. 5 costituito dal chetone inalterato.

Col residuo della distillazione venne fatto un estratto acquoso ed il liquido ottenuto fu acidificato con acido solforico e distillato in corrente di vapore fino a reazione neutra. Il distillato venne saturato a caldo con carbonato di calcio ed il liquido filtrato, evaporato a secco. Si ottennero gr. 2,40 di sali di calcio da cui, per precipitazione frazionata con nitrato d'argento si ottenne, oltre a grande quantità di formiato, una frazione che all'analisi diede una percentuale di argento che si avvicina a quella del propionato.

Gr. 0,2488 di sostanza diedero gr. 0,1499 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: Ag 59,65.

Trovato: Ag 60,24.

Il liquido acido residuo della distillazione, dibattuto con etere, diede un estratto oleoso bruno dal quale non si potè isolare alcuna sostanza cristallina.

m-Metilcicloesanone. — L'esperienza di questa sostanza venne eseguita contemporaneamente alla precedente e colle stesse modalità. All'apertura dei matracci si ebbe forte aspirazione. La massa, neutralizzata con carbonato sodico fornì, per distillazione col vapore, 10 gr. di chetone inalterato.

L'estratto acquoso venne, come precedentemente, distillato in corrente di vapore. Il residuo della distillazione, dibattuto con etere, diede un estratto sciropposo del peso di 7 gr. Nel vuoto lasciò depositare dei cristalli che purificati dall'acqua fondevano a 184-186°. Mescolati con acido succinico, il punto di fusione rimase inalterato; essi erano perciò costituiti da acido succinico.

Il liquido distillato venne bollito con carbonato di calcio, filtrato ed evaporato a secco nel vuoto. Si ottennero gr. 5,70 di sali di calcio, che sciolti in acqua vennero trattati frazionatamente con nitrato d'argento. Si ebbe a caldo fortissimo annerimento indizio della presenza di acido formico. Inoltre le due frazioni separate diedero all'analisi percentuali di argento la prima corrispondente al

salc dell'acido propionico; la seconda intermedia fra l'acetato e il propionato.

Prima frazione:

Gr. 0,2430 di sostanza diedero gr. 0,1460 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: Ag 59,65.

Trovato: Ag 60,00.

Seconda frazione:

Gr. 0,4956 di sostanza diedero gr. 0,3070 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$: Ag 64,66.

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: Ag. 59,65,

Trovato: Ag 61,94.

p-Metilcicloesanone. — Si operò, anche per questa sostanza, contemporaneamente e nel modo indicato per gli altri due chetoni.

All'apertura dei matracci si ebbe forte aspirazione. La sostanza rimasta inalterata fu di gr. 8. L'estratto etereo del liquido acido (gr. 3) non diede alcuna sostanza cristallina. Dal distillato in corrente di vapore si ottennero gr. 6 di sali di calcio, e col nitrato d'argento diedero la reazione dell'acido formico; si separarono poi due frazioni, che all'analisi fornirono numeri intermedi fra l'acetato e il propionato argentico.

I. — gr. 0,1748 di sostanza diedero gr. 0 1070 di Ag.

II. — gr. 0,1800 di sostanza diedero gr. 0,1100 di Ag.

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$: Ag 59,65.

Trovato: I. frazione 61,21.

Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$: Ag 64,64.

Trovato: II. frazione 61.11.

Benzoato sodico nel mais. — Le esperienze con questa sostanza descritte nella nostra IX Memoria ci avevano dimostrato che qualora essa venga inoculata nel mais per la massima parte scompare, mentre per semplice contatto colla poltiglia di spinaci in corrente di ossigeno, l'acido benzoico resta inalterato. Poichè da un'apposita esperienza era risultato che l'acido benzoico inoculato non viene eliminato per le foglie, abbiamo eseguito una ricerca per vedere quali trasformazioni subisse nelle piante viventi. A questo scopo vennero inoculati in 25 piante di mais in due volte cioè il 22 giugno e il

3 luglio 1917 complessivamente. gr. 36 di benzoato sodico. Le piante vennero raccolte l'11 luglio; il loro peso era di Kg. 11. Si preparò con esse un estratto acquoso, che venne concentrato nel vuoto a piccolo volume (3 litri). Questa operazione fu eseguita nello Stabilimento Erba di Milano e sentiamo l'obbligo di ringraziare vivamente il Procuratore generale della Casa, Dott. Giovanni Morselli il quale, anche questa volta, con grande gentilezza volle facilitare il nostro compito.

Sopra 300 cc. dell'estratto si dosò l'acido benzoico inalterato acidificando con acido solforico ed estraendo con etere. L'estratto etereo dava debolmente anche la reazione dell'acido salicilico e conteneva, oltre a numerosi cristalli, un liquido oleoso. Per separare i cristalli, questi vennero disciolti in acqua fredda: l'olio rimase indietro per filtrazione ed il liquido, estratto con etere, fornì gr. 0,89 di acido benzoico pari a gr. 8,90 su tutto l'estratto in confronto dei 36 gr. di benzoato sodico inoculati, che corrispondono a 30,5 gr. di acido benzoico.

Un'altra parte aliquota dell'estratto (800 cc.), venne distillata col vapore per ricercare gli acidi volatili eventualmente formatisi. Il distillato aveva un'acidità corispondente, per tutto l'estratto, a gr. 25,4 di acido acetico. Per identificare gli acidi volatili, la metà del distillato venne bollita con carbonato di calcio, filtrata ed il liquido evaporato a secco nel vuoto. Si ottennero gr. 5 di sali di calcio che furono precipitati frazionatamente con nitrato d'argento. A caldo si ottenne l'annerimento indizio della presenza di acido formico. Si separarono quindi tre frazioni: la prima risultò costituita da propionato d'argento; la terza da acetato e la seconda diede all'analisi un tenore d'argento intermedio fra l'acetato e il propionato.

Prima frazione: gr. 0,1320 di sostanza diedero gr. 0,0790 di Ag.

Seconda frazione: gr. 0,1028 di sostanza diedero gr. 0,0632 di Ag.

Terza frazione: gr. 0,1203 di sostanza diedero gr. 0 0779 di Ag.

Calcolato per $C_3H_5O_2Ag$.

Ag 59,65.

Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$.

Ag 64,66.

Trovato: Prima frazione 59,81; Seconda frazione 61,47; Terza frazione 64,75.

Per controllo della precedente esperienza si distillò in corrente di vapore un estratto di alcune piante di mais che non avevano subito alcun trattamento, per dosarvi gli acidi volatili. Non se ne ottennero che quantità insignificanti.

RIASSUNTO E CONCLUSIONI

Le esperienze descritte in questa seconda parte della presente Memoria avevano sopratutto lo scopo di comparare le ossidazioni determinate dagli enzimi vegetali con quelle che Ciamician e Silber avevano ottenuto per l'azione della luce. La comparazione dimostrò che queste azioni non sempre si corrispondono.

Così il toluolo, che per autossidazione alla luce da acido benzoico, non viene alterato dagli enzimi delle foglie di spinaci.

Degli acidi esaminati, l'ossalico viene ossidato quasi completamente tanto per azione della luce quanto per quella degli enzimi. Il succinico, invece, che alla luce dà in piccola parte il gliossale e contemporamente l'aldeide acetica e gli acidi grassi acetico e propionico, cogli enzimi non produce nè il gliosale, nè acidi volatili, ma solo aldeide acetica, mentre una parte si trasforma in un composto scindibile dall'emulsina.

L'acido lattico si autossida alla luce dando l'aldeide e l'acido acetico; cogli enzimi non si ebbe invece che la prima. Il malico. oltre a prodotti non ancora definiti, dà alla luce le aldeidi formica ed acetica e l'acido acetico; cou gli enzimi, invece, soltanto la seconda.

Assai diverso è il contegno dell'acido mandelico; mentre per azione della luce si autossida analogamente al lattico, dando le aldeidi benzoica e salicilica, con gli enzimi si trasforma quasi completamente in un composto che viene evidentemente idrolizzato dall'acido solforico diluito per ridare l'acido mandelico. È assai curioso che in atmosfera di anidride carbonica l'acido mandelico non subisca questa trasformazione. Lo studio va ripreso.

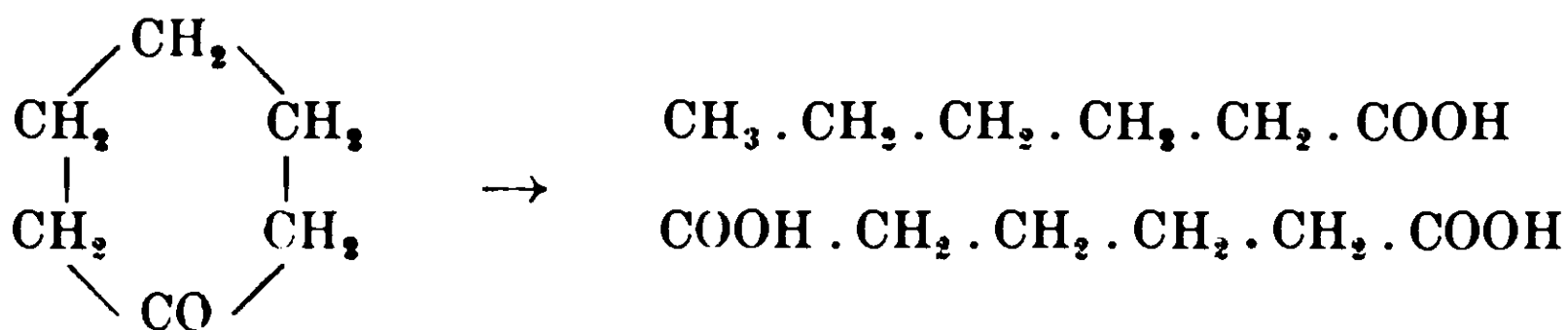
La cumarina alla luce ed anche in presenza di ossigeno si trasforma nel dimero, la idrodicumarina di Dyson, mentre cogli enzimi degli spinaci questa polimerizzazione non ha luogo.

Passando ai chetoni, va menzionato anzitutto il metiletilchetone che, analogamente all'acetone, si ossida con gli enzimi per dare gli acidi formico e propionico:

$$CH_3 . CH_2 . CO . CH_3 \rightarrow CH_3 . CH_2 . COOH + H . COOH.$$

Alla luce l'acetone si comporta come con gli enzimi e però è probabile che faccia altrettanto il metiletilchetone, che non è stato ancora studiato da questo lato.

Le differenze maggiori si incontrano coi ciclochetoni: il cicloesanone, i tre metilcicloesanoni isomeri ed il mentone. Alla luce avviene in questi casi, oltre all'idrolisi per cui si producono i rispettivi acidi grassi, l'ossidazione che conduce agli acidi bibasici o chetonici corrispondenti al chetone impiegato. Così ad esempio il cicloesanone dà, alla luce, l'acido capronico e l'acido adipico:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CO & \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH \\ COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH \end{array}$$

Con gli enzimi invece non abbiamo mai potuto ottenere gli acidi bibasici corrispondenti al chetone impiegato, ma invece sempre degli acidi grassi inferiori che vanno dal butirrico, al propionico, all'acetico e finalmente al formico. Fra i prodotti di ossidazione del mentone e del m-metilcicloesanone abbiamo potuto isolare anche piccole quantità di acido succinico.

Da quanto abbiamo esposto risulta dunque che gli enzimi delle foglie di spinaci hanno, conformemente a quanto avevamo osservato negli scorsi anni, un'azione ossidante elettiva che in certi casi resta indietro, in altri invece oltrepassa quella determinata dalla luce. Sono curiosi gli effetti sintetici a cui accennavano già le nostre esperienze dell'anno scorso, cioè la formazione della saliretina dalla saligenina e quella di composti scindibili dall'emulsina o dagli acidi diluiti osservati col glucosio e cogli acidi tartarico, succinico e mandelico. Per ora non ci è riuscito di riconoscere quali composti si formano in questi casi; ci ripromettiamo di tornare sull'acido mandelico, che subisce, a quanto sembra, la trasformazione più completa.

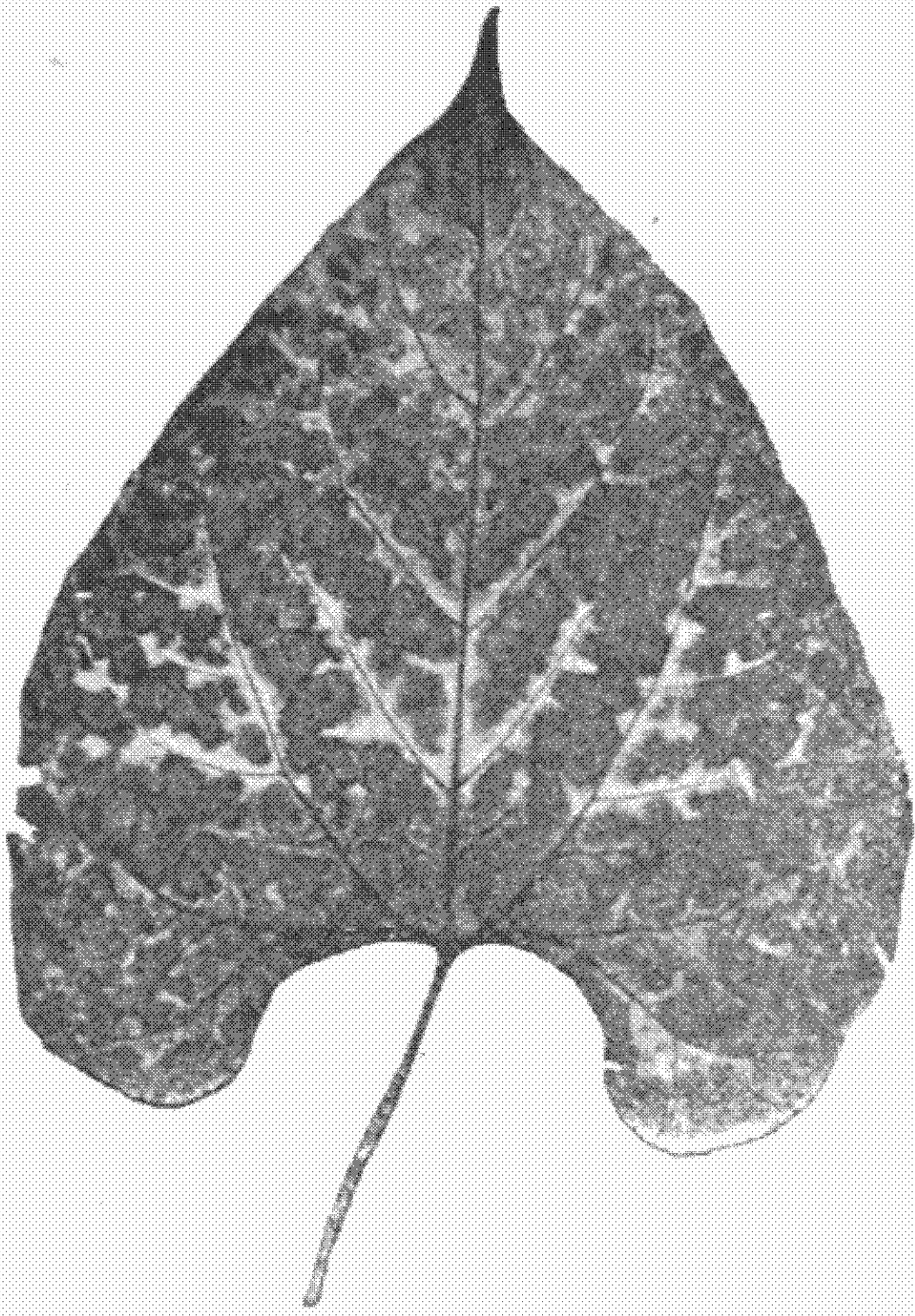



Fig. VI.

Dalle nostre ricerche sul contegno di alcune sostanze organiche inoculate nel mais e nel tabacco risultava che corpi molto resistenti all'ossidazione, come ad esempio la piridina e l'acido benzoico, non si ritrovano che in piccola quantità nel successivo estratto della pianta. Si poteva però pensare che venissero eliminate per ossidazione, ma d'altra parte le prove fatte colle poltiglie di spinaci in presenza di ossigeno dimostravano che nè l'uno nè l'altro di questi corpi in queste condizioni viene alterato. Per la piridina l'anno scorso abbiamo dimostrato che inoculando il tartarato di questa base nel mais, essa viene almeno in parte eliminata colla traspirazione per mezzo delle foglie, ma l'esperienze di quest'anno ci hanno insegnato che l'acido benzoico non subisce la stessa sorte. Doveva però apparire probabile che nelle piante vive avvenisse un'ossidazione più energica di quella determinata dagli enzimi che restano attivi anche nelle foglie morte. Così è di latto perchè, come s'è visto, l'acido benzoico inoculato nel mais allo stato di benzoato, viene in gran parte ossidato (di 30,5 gr. inoculati, 21,6 gr.) e trasformato negli acidi propionico, acetico e formico. Se si calcola a quanto acido acetico, che rappresenterebbe all'ingrosso la media dei tre, corrisponde l'acidità proveniente dall'ossidazione di 21,6 gr. di acido benzoico, si trova gr. 31,86, cifra non molto distante dai 25 gr. trovati.

Analogamente all'acido benzoico si comportano i ciclochetoni che essendo meno resistenti, vengono ossidati già dalla poltiglia di spinaci.

L'energico potere ossidante delle piante e massime di quelle vive non deve essere determinato dalle solite ossidasi, ma più probabilmente da enzimi protoplasmatici insolubili nell'acqua e, a quanto sembra, anche nella glicerina.

Questi fatti confermano ciò che abbiamo detto in via di supposizione nella introduzione della nostra IX Memoria, cioè che le piante possiedono un mezzo assai efficace per eliminare i rifiuti organici: quello dall'ossidazione. E però se in alcune di esse si rinvengono quelle cosidette sostanze accessorie come i glucosidi, gli alcaloidi ecc. queste non possono essere riguardate esclusivamente come materie escrementizie, perchè alle piante non mancherebbero al caso mezzi per eliminarle.

Infine vogliamo ricordare con gratitudine la collaborazione diligente che nell'esecuzione delle esperienze contenute in questa Memoria ci hanno prestato le signorine dott. Angela Puricelli e Paolina Cicognari.

Bologna, gennaio 1919.

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE

Reazione dell'amido sulle foglie delle piante che ricevettero diversi trattamenti.

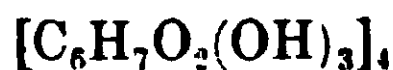
1 Campione.
2 Indolo.
3 Morfina.
4 Codeina.
5, 6 Cocaina.
7 Atropina (foglie intatte).
8 Atropina (foglie sofferenti).
9, 10, 11, 12 Teobromina in quattro diversi stadi di sviluppo finoi all'appassimento.
13 Caffeina (foglie meno sofferenti).
14 Acido metilurico.
15 Acido urico.
16 Stricnina.

Sulla cellulosa e le nitrocellulose: Potere assorbente per i gas e costituzione.

Nota di B. ODDO.

Le conoscenze che si hanno sulla costituzione della cellulosa non sono ancora molte, nè decisive, malgrado la grande importanza che presenta questo prodotto, ogni giorno sempre maggiore, per la scienza pura e le industrie.

Pur essendo ovvio il concetto che la sua molecola debba essere molto grande, da quando Vieille, con le sue classiche ricerche sugli eteri nitrici della cellulosa, propose per la molecola libera la formola quadrupla [1]:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_4$$

essa viene quasi generalmente usata come quella che interpreta abbastanza bene i vari prodotti che fornisce con l'acido nitrico, sebbene non venga giustificata dai pochi e discordi numeri che sono

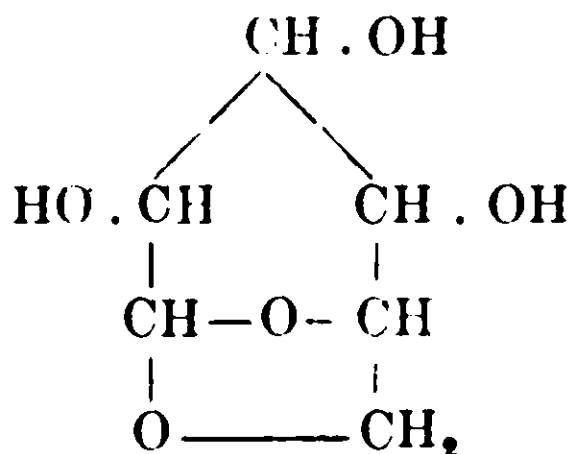
(1) Compt. rend., *95*, 132 (1882).

Fra i diversi AA. che si sono occupati dell'argomento ricordo Eder (Berichte, *13*, 169, 1880), che fu anzi il primo a notare l'esistenza di derivati nitrici della cellulosa, in cui il tenore di azoto rimaneva intermedio fra quelli corrispondenti alla bi- ed alla trinitrocellulosa, rappresentata con la molecola a C_6. Fu così indotto a proporre una formola dimera, ed essendosi trovato quasi contemporaneamente (Beschamp), che le nitrocellulose erano degli eteri dell'acido nitrico, assegnò alle sue cinque pirossiline, con azoto fra 6,76 e 14,14 % le formole seguenti:

$C_{12}H_{14}O_4(.O.(NO_2)_2OH)_4$	$C_{12}H_{14}O_4(.O.NO_2)_6$
Binitrocellulosa a 6,76 % di N	*Esanitrocellulosa* a 14,14 % di N

Alle ricerche dell'Eder fanno seguito, fra le altre che a titolo diverso hanno contribuito specialmente al progresso rapido degli esplosivi senza fumo, quelle del Mendeleyeff (Mon. scient., 1897, pag. 510) sul suo pirocollodio, a circa 12,5 % di N, facilmente solubile nella miscela di alcool ed etere; quelle di Lunge (Journ. Americ. Chem Soc., *23*, 527, 1901), che propende per la formola di Vieille, e quelle ancora più recenti di Sapoienikow (Seventk Int. Congr. of appl. Chemie, Sect. III. p. 38, Londra, 1910), che trova invece non sufficiente la molecola a C_{24}.

stati trovati sperimentalmente sulla grandezza molecolare [1]. Similmente di valore molto limitato sono gli schemi proposti per indicare la struttura dell'unità ($C_6H_{10}O_5$).

Secondo la predetta formola grezza sarebbero dodici gli eteri nitrici possibili. Ad interpretare questo tatto, nel 1899, L. Vignon [2] propose per questa unità $C_6H_{10}O_5$ lo schema ciclico etereo seguente:

È noto tuttavia che il prodotto di massima nitrazione si arriva ad ottenere unicamente in condizioni speciali e con un tenore in azoto che è soltanto vicino a quello richiesto per la trinitro (formola semplice), e rispettivamente dalla dodecanitrocellulosa nella sudetta formola tetramera [3]. Qualche anno prima Cross e Bevan [4] avevano descritto e brevettato una tetracetilcellulosa e, nel 1901, per dare la spiegazione della formazione di questo prodotto [5], basandosi su considerazioni varie e specialmente su una regola che si credette aver trovata sulla formazione degli eteri nitrici dei chetosi [6], am-

(1) Bumecke e Wolffestein (Berichte, *32*, 2493, 1899) da determinazioni ebullioscopiche di alcune nitroidrocellulose, solvente l'acetone, deducono per la cellulosa come formula minima $12C_6H_{10}O_5$ (= 1994, 96). Per Nastukoff invece (ibid., *33*, 2241, 1900; Chem. Zentral., 1901, I, 99) si avrebbe $40\,C_6H_{10}O_5$ (= 6480), come da determinazioni pure ebullioscopiche con nitrobenzolo, eseguite con i triacetilderivati cellulosici e ossicellulosici. Per Skraup e Geinsperger infine (Mon. f. Chem., *26*, 1415, 1905) si avrebbe come formola minima $34C_6H_{10}O_5$ (= 5508), che essi deducono dalla quantità di cloro contenuta in un cloroacetilderivato, preparato per azione dell'anidride acetica, satura di HCl sulla cellulosa.

(2) Bulletin, *21*, 599, 1899.

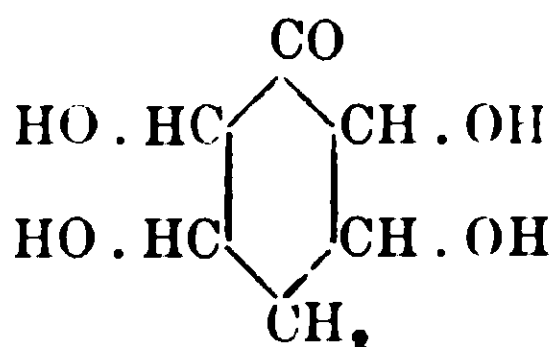
(3) Heitsema, Zeit. ang. Chem., *13*, 173, (1898); Luuge e Weintraub. ibid., *14*, 441 (1899); L. Vignon, *29*, 509 e 511 (1903).

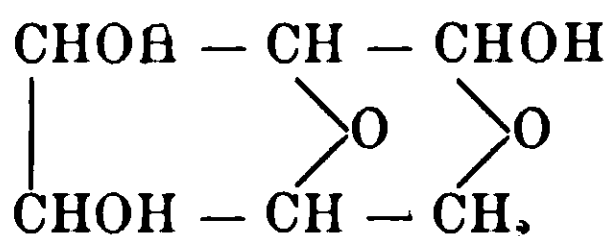
(4) D. R. P., 85329, 86368 del 12 dicembre 1894; Berichte, *29*. Ref., 312 e 461 (1896).

(5) Chem. Soc. *79*, 366, 1901, Chem. Zentral., 1901, I, 681.

(6) Wille e Leuze. Berichte, *31*, 68 (1898).

misero che la cellulosa fosse il prodotto di polimerizzazione di un chetone tetraossidrilato, con gli ossidrili disposti simmetricamente, della costituzione:

```
              CO
HO . HC/  \CH . OH
       |    |
HO . HC\  /CH . OH
             CH2
```

Green, ripetendo la preparazione dell'acetato e la determinazione del numero degli acetili, trovò invece ([1]) che l'acetato il più elevato, analogamente al nitrato ed al benzoato, corrisponde alla presenza di tre gruppi ossidrilici nel nucleo fondamentale del cellulosio. A questo attribuì la struttura ([2]):

```
CHOH — CH — CHOH
 |        \>O  \>O
 |        /    /
CHOH — CH — CH2
```

ed ammise che la fibra cellulosica risulta costituita da un aggruppamento colloidale di un gran numero di queste parti elementari. Ricerche eseguite da altri hanno confermato ora la formazione di un triacetato ([3]), ora quella di un tetroacetato di cellulosa ([4]), per cui non si sa effettivamente quale valore possa attribuirsi agli schemi così diversi con i quali si vuole rappresentare il cellulosio.

A me sembra pertanto che anche per questa sostanza. come per altre che ho avuto occasione di studiare ([5]), in tutte le reazioni che si sono volute prendere a base della possibile configurazione e grandezza della cellulosa non si sia tenuto sufficientemente conto del-

([1]) A. G. Green e A. G. Perkin. J. Chem. Soc., London, 89, 811. 1906; Chem. Zentral., 1906, II, 321.

([2]) Già proposta dallo stesso A. due anni prima. Zeit.. Farb. Text. Ind., 1904, III. 97; Zentral., 1904, I, 1069.

([3]) Ost, Zeit., ang. Chem., 19, 993 (1906); Beri e Smith jun., Berichte, *40*. 903 (1907).

([4]) K. O. Weber, Zeit. ang. Chem. 1899, p. 5, L. Vignon e F. Gerlin, Comp. rend., *131*, 588 (1900); Cross e Bevan, Zeit. Farb. Text., *3*, 441 (1904).

([5]) Gazz. chim. ital., *42*, II, 204 (1912) e seguenti.

l'azione diversamente perturbatrice che può verificarsi, per opera degli agenti diversi, sullo speciale complesso cellulosico.

Cosi ottenere un triacetilderivato riscaldando a 180° la cellulosa con anidride acetica, come lo prepararono per la prima volta Schutzemberger e Naudin [1] e volerlo confrontare poi con un altro acetilderivato, il tetroacetile, ottenuto in condizioni del tutto diverse (dalla cellulosa rigenerata dal derivato tiocarbonico con acido acetico e riscaldamento a 115°) [2], per imperniarvi una discussione strutturale, non mi sembra giustificata. Altrettanto è da dire quando si vogliano considerare alla pari l'azione dell'acido nitrico e dell'anidride acetica. La chimica poi della cellulosa, per la sua stessa inerzia che la rende preziosa è tutta impostata su reazioni più o meno violente: azione singola e concomitante di acidi concentrati, di alcali, di anidridi; reazioni ottenute ad elevata temperatura; solventi a base di sali metallici in ambiente acido ed alcalino, ecc., ecc. ed in tali condizioni non appare esatto il volere stabitire dei rapporti fra prodotto di partenza e prodotti di arrivo. Ne danno valore, fra l'altro, le stesse variazioni, già osservate per opera di alcuni di tali reagenti, come ad es., la formazione dell'idrocellulosa, che è un disaccaride, $C_{12}H_{22}O_{11}$ [3], con un gruppo carbonilico attivo, per azione degli acidi minerali; la formazione di un derivato ottoacetilico per azione dell'anidride acetica ed acido solforico concentrato [4], e che conduce per successiva saponificazione con potassa alcoolica, al cellosio che è un biosio [5]; e poi ancora alcune relazioni, riscontrate. più recentemente, fra il peso molecolare e la viscosità [6].

Questa varia rapidamente durante la nitrazione della cellulosa e la curva che rappresenta le variazioni ha un andamento oscillante, ma solo finchè si sia raggiunta una certa durata della nitrazione.

Un tempo di nitrazione di un'ora od un'ora e mezza fornisce un prodotto molto più definito, che non quello di mezz'ora, anche quando

(8) Zeit. f. Chem. von Beilstein, Fittig e Hübner.

(9) Cross e Bevan, l. c.

(1) Girard, Compt. rend. Ac. sciences, *88*, 1322.

(2) Hamburger, Berichte, *32*, 2413 (1899).

(3) Skraup e König, Berichte, *34*, 1115 (1901).

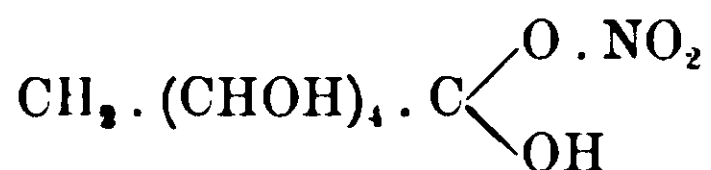
(4) H. Schwartz, Zeitschr. f. Chemie Ind. der Kolloide, XII, 32; Mon scientif., 1915, 50.

si ottenga un titolo azotometrico costante durante tutto il tempo impiegato in eccesso; di modo che il semplice contatto con l'acido nitrico deve produrre delle modificazioni interne nella molecola della cellulosa. Altro fatto degno di un certo rilievo si ha anche in alcuni tentativi di acetilizzazione ([1]).

Aggiungendo dell'anidride acctica pura a della cellulosa tipo purissima, dopo due settimane di contatto e con una temperatura di 60°-65°, non si ottiene sensibile aumento di peso, ciò che può indicare che, in condizioni sperimentali in cui la cellulosa non possa essere alterata, non è possibile ottenere un'acetilcellulosa nel vero senso della parola. La grandezza e la costituzione del complesso cellulosico devono quindi essere studiate con dei mezzi blandi di reazione, che non bisogna limitare solo alla molecola *libera*, ma anche ai suoi derivati, per poterne derivare dal confronto indicazioni utili sui rapporti strutturistici fra loro esistenti.

E' quanto mi riprometto di fare. Con questa Nota incomincio col riferire i risultati ottenuti nell'azione, a temperatura ordinaria, di alcuni acidi e anidridi gassosi e secchi ed anche di qualche elemento puro gassoso sulla cellulosa e sulle nitrocellulose (fulmicotone).

Questo studio, mi è sembrato a priori di un certo interesse, conoscendosi già che immergendo il cotone depurato in soluzioni acide, non ossidanti, ed alcaline molto diluite e fredde assorbe e trattiene quantità apprezzabili di acido cloridrico, acido solforico ed idrati alcalini, non bene determinate per poterle attribuire a delle combinazioni chimiche. Sono noti pure i fenomeni termici netti, costanti e misurabili ([2]), che si sviluppano in tali casi, e si era anche osservato che allo stesso modo ed in maggior misura si comporta la cellulosa riottenuta dalle soluzioni alcaline tiocarboniche. E' stato ritenuto inoltre che l'acido nitrico di d. 1,415, dia con la cellulosa un nitrato labile, al quale con lo schema di Cross e Bevan, si è attribuita la formula ([3]):

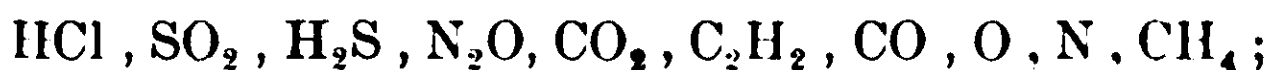
$$CH_2 . (CHOH)_4 . C\begin{cases} O . NO_2 \\ OH \end{cases}$$

([1]) Barthelemy, Mon. scient., 1913, 549.
([2]) L. Vignon. Bullettin, *3*, 405, (1890); ibid, *35*, 1440 (1906).
([3]) E. Knecht, Berichte, *37*, 549 (1904).

secondo quanto avverrebbe col fenantrenchinone [1] che dà pure un nitrato labile.

Rimandando avanti per la descrizione dell'apparecchio da me usato e le modalità d'assorbimento, da quanto ho ottenuto finora risulta (malgrado le difficoltà che tale genere di esperienze presentano e che in certi casi possono far sorgere dei dubbi) che la cellulosa è capace effettivamente di fissare, secondo rapporti ben determinati, prodotti gassosi di natura acida come l'acido cloridrico secco. Tale rapporto però non corrisponde ad una molecola d'acido per una di cellulosa a molecola semplice, ma, fatto strano, per la molecola quadrupla, cioè a C_{24}. Per gli altri gas solo l'ammoniaca mostra di mantenere con una certa approssimazione quel rapporto; per tutti invece si può dedurre qualche relazione, come solubilità del gas nell'acqua e potere assorbente. Così indipendentemente da rapporti di combinazione, e considerando il gas solo in volume, esso viene tanto più assorbito, quanto maggiore è la sua solubilità nell'acqua.

Si ha infatti che la facoltà di assorbimento si manifesta al massimo grado per l'ammoniaca; segue subito dopo l'acido cloridrico; poi (fra i gas finora provati) l'anidride solforosa; diventa infine piccolissimo per l'anidride carbonica; praticamente nullo per l'ossigeno e l'idrogeno.

Sotto tale aspetto il cellulosio offre dei punti di contatto, col noto potere assorbente del carbone. Esso risulta, per quanto da vecchie esperienze, e considerando sempre il gas in volume, massimo per l'ammoniaca; seguono:

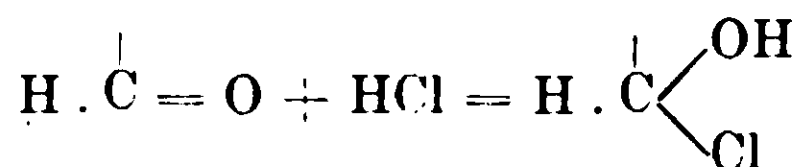
$$HCl , SO_2 , H_2S , N_2O, CO_2 , C_2H_2 , CO , O , N , CH_4 ;$$

per ultimo, come minimo si ha l'idrogeno [2]. Ma l'analogia non si limita solo a ciò, ed uno dei casi più degni di rilievo è fornito dal seguente esempio, in quanto che mette in luce, ad un tempo, lo speciale carattere (si potrà forse dire strutturale) della cellulosa. Un

(1) Kehrmann, Berichte, *35*. 343 (1902).

(2) Esperienze di T. di Saussure. Vedi anche A. Smit, Chemical News, *18*. 121 (1868); *39*. 77 (1879); Bulletin, *11*. 135 (1869); *34*. 228 (1880); J. Hunter, Journ. Chem. Soc. *9*. 76 (1870); Bull. *16*, 73 (1871); idem, Chemical News, *25*. 265 (1871); Bulletin, *18*, 222 (1872); Melsens, Bulletin, *21*, 123 (1874).

carbone che abbia già assorbito un dato gas, quando venga immerso in un altro, perde una parte del primo per condensare una parte del secondo, senza che avvenga alcuna azione chimica, qualora siano perfettamente indifferenti fra di loro.

In modo analogo avviene per il cellulosio, ma mentre l'anidride carbonica, per es. sposta l'ammoniaca e l'anidride solforosa, non sposta l'acido cloridrico, a differenza di quanto avviene col carbone. L'acido quindi deve dar luogo ad una vera combinazione chimica [1], ed il modo d'attacco che mi sembra, fin d'ora, più ovvio è quello della formazione di un composto ossonico, fissandosi su ossigeni eterei; $=O\langle^{H}_{Cl}$. Si potrebbe anche pensare ad un legame analogo a quello che si riscontra nelle combinazioni aldeidiche:

$$H.\overset{|}{C}=O+HCl=H.\overset{|}{C}\langle^{OH}_{Cl}$$

ma tale supposizione è almeno prematura.

In esperienze con nitrocellulose e precisamente:

endecanitrocellulosa, $C_{24}H_{28}O_8(.O.NO_2)_{11}(OH,)$ e

decanitrocellulosa, $C_{24}H_{28}O_8(.O.NO_2)_{10}(OH)_2$,

che ci rappresentano con la formula di Vieille il fulmicone, operando nelle condizioni di secchezza le più possibilmente perfette (condizioni che costituiscono sempre tuttavia la più grave delle preoccupazioni sperimentali alle quali ho fatto cenno), ho notato che l'acido cloridrico viene prima assorbito con molta avidità. Dopo qualche tempo però incominciano a svilupparsi dei vapori rossi ed il prodotto anche dopo tenuto nel vuoto, contiène cloro ionico, ed ancora piccole quantità di azoto. Quali siano tuttavia l'andamento e i limiti

[1] Nell'ultimo fascicolo del Bulletin (voi. 26, p. 191, 1919) arrivato a Pavia nei primi di agosto, è riassunto un lavoro di Panzer (Zeit. physiolog. Chem., 94, 10), nel quale risulta che l'HCl. viene assorbito da altri idrati di carbonio. come il galattosio, il levulosio e lo zucchero di canna. La quantità d'idracido assorbita varia con la natura del carboidrato, ed in ogni caso viene tutto eliminato per azione dell'acqua.

di tale reazione, non ho potuto ancora stabilire, avendo operato in questo, come negli altri casi che si riferiscono al cellulosio, su del mercurio che ha risentito forlemente l'azione ossidante dei vapori nitrosi che si sono svolti.

A) — *Cellulosa ed HCl gassoso.*

Per le esperienze con la cellulosa ho impiegato carta da filtri tarati che portavano l'indicazione di essere stati lavati all'acido cloridrico e fluoridrico. Ogni filtro del peso di gr. 0,4075 dava gr. 0,000062 di ceneri, corrispondenti a gr. 0,0152 di ceneri $^0/_0$ di carta.

I filtri vennero prima tagliuzzati accuratamente e pulitamente, poi lasciati in macerazione in acqua distillata per circa 24 ore. Dopo tale tempo, servendosi di un mortaio, si è cercato di spapolare, il meglio possibile, la fibra della carta, poi si è raccolto il tutto sopra un grosso filtro e si è lavato ripetutamente con acqua distillata.

Il cellulosio così ottenuto venne asciugato a 80°; indi servendosi di un buon coltello venne sfibrato per bene, avendo cura di evitare la presenza anche di piccoli grumi, e per ultimo asciugato di nuovo a 100° fino a peso costante.

Le prime esperienze con acido cloridrico si eseguirono facendolo gorgogliare allo stato secco in etere anidro, contenente in sospenzione la cellulosa. Il gas viene assorbito con molta avidità e si ha non lieve sviluppo di calore, che neutralizzai con un sistema refrigerante ad acqua corrente. Il prodotto ottenuto aveva ancora tutto l'aspetto della cellulosa di partenza; operando in fretta si liberò dall'etere sotto campana ad H_2SO_4 e poi si mise ad essicare nel vuoto. Togliendolo però dall'essicatore per poterlo analizzare, malgrado le precauzioni prese per non farvi assorbire umidità si notò un fortissimo sviluppo di acido cloridrico, che tuttavia si arrestò subito, facendo sorgere il dubbio che l'acido cloridrico solo in parte sia fissato in una forma così labile da essere sufficienti le più piccole tracce di umidità per provocarne l'immediato distacco.

L'analisi eseguita per titolazione dell'acidità impartita all'acqua in cui si versò il prodotto, diede i seguenti risultati:

I) Sostanza impiegata gr. 0,9604: NaOH $N/_{10}$ cc. 2,42, corrispondenti a gr. 0,0088209 di acido cloridrico;

II) Sostanza impieg. gr. 0,5643: NaOH N/$_{10}$ cc. 1,36, pari a gr. 0,0049572 di HCl.

	I.	II.
Trovato % HCl	0,918	0,878.

Trattando la soluzione già titolata con eccesso di idrato alcalino, dopo un'ora si mette in libertà un'ulteriore quantità d'acido:

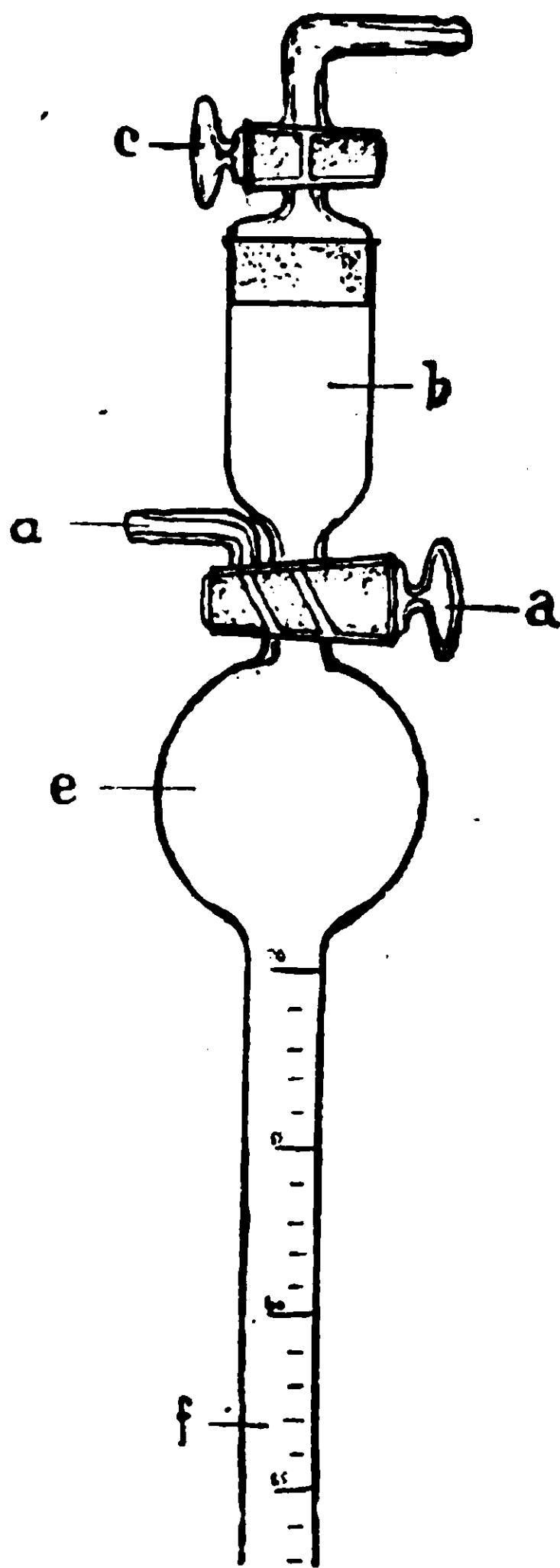
III)	Sostanza impieg.	gr.	0'3157
	prima titolazione NaOH N/$_{10}$	cc.	0,80
	dopo un'ora » »	cc.	0,81
	complessivamente » »	cc.	1,61
	HCl corrispondente	gr.	0,0058684
IV)	Sost. impieg.	gr.	0,6212
	1. titolazione: NaOH N/$_{10}$	cc.	1,50
	dopo un'ora: » »	cc.	0,82
	complessivamente »	cc.	2,32
	HCl corrispondente	gr.	0,0084564

	III.	IV.
Trovato % HCl	1,85	1,36

Altre titolazioni vennero eseguite, aggiungendo prima un eccesso di NaOH N/$_{10}$. riscaldando ad incipiente ebollizione, e poi titolando l'eccesso di idrato alcalino con una soluzione equivalente acida, ma anche in tale caso non si potè avere una percentuale superiore all'I,90 di HCl, mentre per un composto della formula $C_6H_{10}O_5$. HCl si calcola: HCl % 18,36.

Il prodotto inoltre non contiene cloro organico, come risultò da un dosaggio col metodo Carius (trov. % di HCl 1,68); per cui, malgrado la relativa costanza delle percentuali trovate, per vie diverse, essendo sorto il dubbio che bastassero pochi istanti di contatto con l'umidità dell'atmosfera per provocare la parziale decomposizione, si cercò di trovare prima di far delle deduzioni sul valore dei numeri trovati, un sistema che permettesse, una volta provocato l'assorbimento dell'HCl o di altri gas sul cellulosio, fuori del contatto dell'aria, di stabilire direttamente l'assorbimento in volume.

Servì bene a talo scopo un nitrometro di Lunge, che modificai convenientemente nella parte superiore (vedi figura), adattandovi

un tappo a smeriglio, terminante con un tubo a rubinetto, in modo da potere introdurre eventualmente dell'acqua o dell'aria, e potere operare anche l'assorbimento in assenza di quest'ultima. Il funzionamento rimane molto semplice.

Riempita la canna di mercurio fino al rubinetto a due vie (a), si apre la comunicazione con il recipiente (b) contenente un piccolo pesa filtri con una quantità nota di cellulosio, e dopo aver chiusa la via coll'esterno mediante il rubinetto (c), si abbassa la colonna di mercurio, portando la pera di vetro, comunicante, ad un dislivello superiore ai 760 mm., in questo modo viene sottratta dell'aria contenuta nel recipiente (b). Si chiude allora mediante il rubinetto la comunicazione con il recipiente, si apre l'accesso all'esterno (d), si rialza la colonna di mercurio, e si scaccia l'aria rimasta nella canna graduata. Invertendo nuovamente il rubinetto (a), si ripete l'operazione, e così per parecchie volte, finchè, dopo la quinta o sesta rarefazione, la quantità d'aria contenuta nell'apparecchio si possa considerare praticamente nulla.

A questo punto, dall'apertura (d) si introduce, raccogliendolo per spostamento del mercurio ([1]), l'acido cloridrico o altro gas, mantenendolo alla pressione atmosferica mediante opportuno movimento della pera di vetro.

Si segna il punto di partenza, ed allora per mettere in comunicazione il gas col cellulosio basta aprire l'apposita via del rubinetto (a) dove prima si è praticato il vuoto. Il primo assorbimento

([1]) Per purificare il mercurio impiegato, si lavò anzitutto con una soluzione al 2 % di cianuro di potassio, poi con molta acqua; per ultimo venne asciugato in stufa a 100°, filtrato e tenuto nel vuoto.

indica la capacità volumetrica libera del recipiente stesso, (già stabilita con questo sistema prima dell'esperienza), che essendo nota viene detratta dal risultato finale; quello che rimane indica la quantità assorbita di acido cloridrico espressa in cc., riferita alla temperatura ambiente ed alla pressione atmosferica, se prima il mercurio nei due recipienti è stato messo al medesimo livello.

Per controllare colla bilancia l'aumento di peso subito in seguito all'assorbimento del gas si fa entrare da (c), per togliere l'ambiente di HCl, dell'aria secca, e la si la uscire con opportuno maneggio della pera di vetro e del rubinetto (a) da (d); poi si apre con rapidità il recipiente contenente il cellulosio, chiudendo immediatamente il pesafiltro, lo si estrae e si pesa [1].

Volendo ancora notare, dopo avvenuto un dato assorbimento, se si ha perdita di gas in seguito ad una provocata rarefazione, lo stesso apparecchio serve, come è evidente, per provocare tale rarefazione come pure per trattare il prodotto nel tubo stesso (b), con acqua, che si può fare entrare, al pari dell'aria, dalla parte superiore del rubinetto (c).

Il prodotto ottenuto in tale modo con HCl ha un aspetto un po' diverso dal cellulosio impiegato ed un colore leggermente grigio-giallognolo; è friabile ed all'aria manda fumi bianchi di acido cloridrico; dopo qualche ora di contatto con l'aria se ne libera completamente.

I seguenti risultati si riferiscono ad esperienze eseguite in assenza d'aria, riportate a 0° e 760 mm. di pressione.

1. Cellulosa imp. gr. 0,4974: HCl assorbito cc. 17,34 pari a gr. 0,02805 di acido cloridrico.

Acido cloridrico dall'aumento in peso subito dal cellulosio gr. 0,0259.

2. Cellulosa imp. gr. 0,9403: HCl cc. 29,16 pari a gr. 0,047429 di acido cloridrico.

[1] Ho già ricordato che un gas è capace di spostarne un altro già assorbito (fa eccezione l'HCl); è necessario quindi di non insistere troppo nel passaggio dell'aria secca tanto più che dato il piccolo volume del recipiente da pesare e la piccola differenza di densità che, qualche volta, si riscontra fra il gas in esperienza e l'aria, le varianti nelle percentuali sono trascurabili.

Aumento in peso del cellulosio: HCl gr. 0,04886.

	Trovato %			
	dall'assorbimento in vol.:		*dall'aumento in peso:*	
	1.	2.	I.	II.
HCl	5,63	5,01	5,20	4,99

Per $(C_6H_{10}O_5)_4 + HCl$ si calcola: HCl % 5,32.

B) — *Esperienze d'assorbimento con altri gas.*

Come ho già ricordato degli altri gas, finora cimentati solo l'ammoniaca si avvicina con una certa approssimazione al rapporto stabilito per l'HCl.

Nella tabella seguente riporto i risultati, che riordino riferendoli ad un gr. di sostanza; l'assorbimento in volume è riportato a 0° e 760 mm. di pressione.

Gas impiegato	Assorbimento		Trovato %	Calcolato per la formola $(C_6H_{10}O_5)_4 + G$ (G = gas)
	in volume	in peso	in peso	
	cc.	gr.	gr.	
Ammoniaca.	51,38	0.0396	3,96	2,56
Ac. cloridrico	34,86	0,0573	5,20	5.32
Ac. solforoso.	4,88	0,0140	1,40	8,99
Anid. carbon.	0,23	0,0004547	0,045	6,35
Ossigeno.	—	—	—	—
Idrogeno.	—	—	—	—

Tali esperienze sono state pure eseguite in assenza d'aria; tuttavia ho già notato, con qualche gas, che operando in presenza di aria cambiano i rapporti di assorbimento; inoltre, in ogni caso, dopo avvenuta la condensazione, una parte del gas si elimina facilmente,

qualora si sottoponga il prodotto ad una rarefazione, mentre una parte rimane più stabilmente fissata.

A ciò non fa eccezione nemmeno l'acido cloridrico. Su tutte queste particolarità e sulla loro possibile interpretazione riferirò in altro lavoro.

C) — *Nitrocellulosa ed anidride solforosa.*

Rimandando per le esperienze d'assorbimento fatte con fulmitone ed acido cloridrico, a quanto ho già detto precedentemente, riporto qui i risultati ottenenuti con anidride solforosa, in assenza d'aria, e riferiti, per avere dati confrontabili col cellulosio, ad 1 gr. di fulmicotone, ed a 0° e 765 mm. L'assorbimento in peso è stato invece ottenuto per pesata diretta come negli altri casi.

Gas impiegato	Assorbimento in volume	Assorbimento in peso	Trovato % in peso	Assorbimento in volume del cellulosio per SO_2
	cc.	gr.	gr.	cc.
Anidr. solforosa	44,76	0,1260	12,60	
» »	43,99	0,1297	12,97	8,99
» »	45,07	0,1239	12,39	

La differenza d'assorbimeuto (in volume) fra la nitrocellulosa e la cellulosa è, come si vede, molto notevole, e lo stato diverso di suddivisione delle due fibre che, per quanto piccolo, esisteva, non sembra possa da solo giustificarla.

Il fulmicone impiegato, proveniva dal Dinamitificio Nobel di Avigliana; al nitrogravimetro [1] mi diede: N % 13,32 ed al saggio di stabilità Abel segnò 39′.

Pavia. — Istituto di chimica generalo della R. Università, settembre 1919.

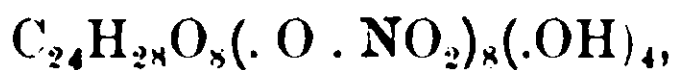
[1] B. Oddo Gazz. Chim. ital. *47*, II. 145 (1917).

Su una nitroacetilcellulosa.

Nota di B. ODOO.

In seguito alle ricerche, delle quali ho incominciato a riferire nel precedente lavoro, ho creduto di prepararmi delle acetilcellulose e delle nitroacetilcellulose, allo scopo di avere anche un maggior affidamento di individualità chimica e di stabilità, che non quello fornito dalle cellulose nitrate.

Di nitroacetilcellulose si trova solo qualche accenno in letteratura, perchè, quando sono state preparate direttamente, sono servite a scopi industriali ([1]). Anche durante lo studio dell'azione disidratante dell'anidride acetica al posto dell'acido solforico, durante il processo di nitrazione della cellulosa (studio analogo a quello fatto con l'anidride nitrica ed anidride fosforica), sono stati ottenuti eteri misti acetonitrici; ma anche in tal caso pochissime sono le notizie che si trovano sui pochi termini avuti di tale classe di corpi ([2]). La nitroacetilcellulosa che descrivo in questa Nota l'ottenni per azione dell'anidride acetica all'ebollizione sul cotone collodio, che scelsi a basso titolo di azoto, per avere maggiore probabilità che fosse costituita sopratutto da octonitrocellulosa:

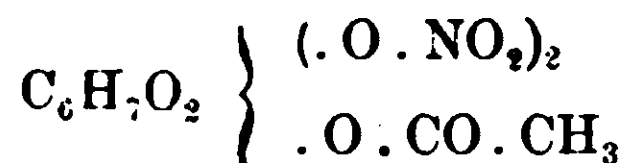
$$C_{24}H_{28}O_8(.O.NO_2)_8(.OH)_4,$$

secondo la formola di Vieille, e quindi con quattro ossidrili acetilizzabili.

Il prodotto ottenuto, corrisponde infatti, dall'analisi di azoto e dal numero dei gruppi acetilici, ad una tetracetil-octonitrocellulosa. Determinandovi però il peso molecolare, crioscopicamente in acido acetico, a piccole concentrazioni (da 0,420 a 2,10 $^0/_0$) si ottengono dei

([1]) L. Lederer, Kl 120. n. 179947, 24, VI, 1905; Chem. Zentral. 1907, I, 433, Kl 12, n. 200149, 15. IX. 1906; Chem. Zentral 1906, II, 551, Kl. 296, n. 210778, 1, VIIi, 1906; Chem. Zentral, 1909, II, 247.

([2]) Berl e Smith jun. Berichte, *41*, 1837, (1908): Journ. chem. Soc. Ind. *27*, 534, (1908); Chem. Zentral., 1908, II, 686.

numeri che corrispondono con molta approssimazione ad una binitroacetilcellulosa,

$$C_6H_7O_2 \left\{ \begin{array}{l} (.O.NO_2)_2 \\ .O.CO.CH_3 \end{array} \right.$$

cioè ad un derivato della cellulosa a molecola semplice.

Per questa si calcola infatti come peso molecolare 294,10 e dalla media di cinque determinazioni si ha 290,5. Col crescere della concentrazione la molecola va gradatamente aumentando e raggiunge un p. m. vicino al quadruplo, solo ad alte concentrazioni, circa il 21 % di solvente.

Tale comportamento a piccole concentrazioni ci rappresenta pertanto (giusto il comune supposto delle concentrazioni a diluizioni infinite) l'esatto peso molecolare? Prima di fare qualche affermazione è bene fissarne il comportamento anche con altri solventi, ciò che mi riprometto di fare q. p.

***

Il cotone collodio di cui mi sono servito, proveniva dal Dinamitificio Nobel di Avigliana, ed al nitrogravimetro [1] mi diede: N % 11,68.

Gr. 10 di detto prodotto, asciugati precedentemente a 90° in stufa ad acqua, vennero aggiunti di 300 cc. di anidride acetica, esente di acido acetico, e lasciati per 12 ore a temperatura ordinaria. Si ha subito gelatinizzazione, ed una parte della nitrocellulosa anche si discioglie. Dopo tale tempo si mise a ricadere per un'ora a b. di sabbia, con refrigerante chiuso con una valvola ad acido solforico. Solo dopo qualche minuto di ebollizione la nitrocellulosa passa tutta in soluzione, mentre lungo la canna del refrigerante si formano dei vapori rossi ed un debole ma costante sviluppo di gas si nota per tutto il periodo di riscaldamento attraverso la valvola ad acido solforico.

In tal modo i vapori rossi formatisi lungo la canna vengono, a poco a poco, a decolorarsi; ma quando sospeso il riscaldamento,

[1] B. Oddo. Gazz. chim. ital., *47*, li. 145 (1917).

altra aria entra nella canna del refrigerante, essi acquistano nuova intensità di colore, per cui durante l'ebollizione si compie un processo, per quanto lento, di riduzione, con produzione di ossido di azoto. Formazione contemporanea di NO_2 non si ha, come ho potuto verificare, in una prova a parte, iniziando il riscaldamento in un ambiente di anidride carbonica.

Per togliere dal prodotto della reazione l'eccesso di anidride acetica, ne distillai circa i 2/3, operando a pressione ridotta. Il liquido residuale venne filtrato e raccolto in molta acqua.

In questo modo si ottiene una sostanza di colore giallo paglierino, che non ha più l'aspetto della nitrocellulosa; è facilmente polverizzabile. È solubilissima a freddo in etere acetico, acido acetico, acetone e piridina; pochissimo solubile in alcool e etere; insolubile in benzolo, ligroina ed etere di petrolio. La miscela di alcool ed etere (p. eguali) la gelatinizza e la discioglie in discreta quantità. Per evaporazione dei due solventi vi rimane un deposito dapprima di aspetto gelatinoso, che poi si rapprende ed è polverizzabile. Il punto di fusione (vedi avanti) della parte disciolta, come di quella rimasta insolubile, varia solo di qualche frazione di grado. Le soluzioni in etere acetico versate in etere di petrolio forniscono un precipitato bianco, fioccoso; quelle in acido acetico versate in acqua precipitano pure in bianco, ma sotto forma pellicolare o in grumi se si agita vivamente.

Per purificarlo mi sono prima servito di quest'ultimo solvente. La soluzione acetica ottenuta a freddo venne filtrata e poi aggiunta, a piccole gocce ed agitando, in molta acqua. Il prodotto raccolto su filtro venne lavato con acqua fino a scomparsa della reazione acida. Si ripetè lo stesso trattamento ancora una volta, poi si sciolse in etere acetico e si versò la soluzione filtrata in etere di petrolio. La sostanza per ultimo venne lavata con altre porzioni di quest'ultimo solvente. Così purificata è bianchissima; a 175° incomincia a contrarsi di volume ed a 184°,5 si decompone con sviluppo di bollicine gassose.

Riscaldata (sempre pochi dcgr.) in tubicino chiuso, si decompone alla stessa temperatura senza provocare la rottura del tubetto; rompendo quest'ultimo, dopo raffreddamento, sott'acqua, si nota tuttavia una forte pressione interna. In provetta (circa 1/2 gr.) per riscalda-

mento diretto si decompone direttamente con forte sviluppo di vapori nitrosi. Circa 1/2 gr. di prodotto aggiunto prima di poco alcool assoluto e poi di acido solforico concentrato, dà luogo ad una viva reazione; mentre la sostanza passa in soluzione colorando il liquido in bruno; a reazione finita si riconosce nettamente l'odore caratteristico di acetato di etile.

Acceso all'aria, su larga superficie, brucia con rapidità, lasciando un piccolo residuo che è solo in parte carbonizzato; la fiamma è colorata in giallo-arancio. Negli idrati alcalini concentrati si scioglie anche a freddo; in quelli diluiti a caldo; è solubile in acido solforico concentrato e per aggiunta di Hg svolge NO.

Se si inumidisce con acido solforico diluito e si tratta poi con ioduro di potassio iodurato, acquista una bella colorazione gialla; tale comportamento è identico a quello delle nitrocellulose; mentre la cellulosa nelle stesse condizioni si colora in azzurro. Non riduce nemmeno a caldo il liquido di Fehling.

Per l'analisi, sul prodotto asciugato a 85° in stufa ad acqua e poi tenuto nel vuoto, ho eseguito delle determinazioni di azoto (col metodo Dumas) e dei gruppi acetilici e nitrici, operazione quest'ultima che riuscì molto laboriosa, mancando in letteratura un metodo che dia veramente serio affidamento. Dopo parecchie prove mi attenni a quello indicato da Ost. per le acetilcellulose [1] con le piccole varianti suggerite da Beri e Smith [2], e che consiste essenzialmente nel trattare il prodotto con acido solforico concentrato, di versare poi in acqua, distillare a vapore e poi titolare i due acidi con $NaOH \frac{N}{5}$. Molto semplice nel principio esso presenta l'inconveniente della grande quantità di liquido distillato che si accumula per 1 gr. di sostanza, parecchi litri e della serie di titolazioni che bisogna eseguire su frazioni diverse di distillato che certamente nuocciono all'esattezza dei risultati [3].

(1) L. c.

(2) L. c.

(3) Anche il metodo indicato da Barthelemy (l. c.) per le acetilcellulose non mi diede buoni risultati. Qui poi si ha ancora la grave difficoltà della ricerca di un indicatore che dia un punto di neutralizzazione netto, data la colorazione fortemente gialla che assume il liquido della saponificazioue. Dopo aver provato, ad ovviare a tale inconveniente, ma con esito poco buono, la

Determinati i due acidi volatili, tolsi poi dalla quantità di $NaOH \frac{N}{5}$ impiegata, la quantità necessaria per saturare l'HNO_3 presente (dedotto precedentemente dall'azoto trovato) e per differenza calcolai il quantitativo di acido acetico.

1) Gr. 0,4186 di sostanza; N cc. 36,12 a 21° e 754 mm. di pressione.

2) Gr. 0,2207; N: cc. 19,31 a 22° e 744 mm. di pressione.

	I	II
Trovato °/₀ N.	9,74	9,69

Calcolando sulla media di queste due percentuali (9.71) quella dell'acido nitrico si ha: Trovato °/₀: HNO_3 43,67.

3) Gr. 1,0263 di prodotto vennero aggiunti di cc. 10 di acido solforico concentrato. Si chiuse il pesa filtro che conteneva il prodotto e si attese che si formasse soluzione completa; la soluzione solforica, poi, versata in acqua, venne distillata a vapore. Occorsero per la neutralizzazione del due acidi volatili cc. 51,04 di $NaOH \frac{N}{5}$, dei quali soli cc. 15,48 per l'acido acetico, pari a gr. 0,1858 di $CH_3 . COOH$.

4) Gr. 0,9634 di sostanza trattati come sopra, richiesero cc. 49,28 di $NaOH \frac{N}{5}$ dei quali cc. 16,01 per l'acido acetico pari a gr. 0,1922 di $CH_3 . COOH$.

	III	IV	Media
Trovato °/₀: $CH_3 . COOH$	18,81	19,95	19,38

La seguente serie di determinazione crioscopiche in acido acetico glaciale ($K = 39$) si riferiscono a due determinazioni distinte;

---

soluzione ammoniacale di solfato basico di rame, secondo quanto ho fatto ultimamente per la determinazione degli alcaloidi in alcuni estratti farmaceutici (Lavoro in corso di pubblicazione negli Annali di Chimica Applicata), ho potuto tuttavia stabilire un piccolo particolare che merita di essere segnalato. Facendo cioè uso delle cartine di fenolftaleina non alla tocca, ma tenute immerse nel liquido e bene aderenti alle pareti del recipiente dove si eseguisce la determinazione, anche con liquido molto colorato si distingue nettamente la scomparsa e la ricomparsa della colorazione violetta rimanendo così come viene disposta la cartina per punto di riferimento, non il liquido più o meno colorato, ma il fondo ora bianco, ora violetto della stessa cartina.

la soluzione acetica che è perfettamente incolora a piccole concentrazioni, si colora appena in giallo a concentrazioni elevate.

Num. d'ord.	%	Δ	M
1	0,420	0°,062	264,1
2	0,708	102	270,7
3	1,02	136	292,5
4	1,54	202	292.3
5	2.10	246	332,9
6	2,72	279	376,6
7	3,41	233	570,90
8	4.46	302	576,00
9	7.07	415	664,46
10	8,73	469	725,76
11	13,03	596	837,54
12	14,88	675	861.20
13	18,47	773	930,31
14	20,98	862	949,22

Calcolando, come ho già ricordato, solo sulle prime cinque concentrazioni. si ha come p. m. medio 290,5 che corrisponde con le analisi d'azoto ed il numero degli acetili per la molecola semplice $C_6H_7O_2(.O.NO_2)_2.O.COCH_3$

	Trovato %			Calcolato per $C_8H_{10}O_{10}N_2$
N	9,71	(valore	medio)	9,52
CH_3COOH	19,38	»	»	20,40
N	290,50	»	»	294,10

mentre per le due formole più vicine, a C_{24}, si ha:

Calcolato per $C_{24}H_{28}O_8(.O.NO_2)_9(.O.CO.CH_3)_2$:

N	10,69
$CH_3.COOH$	15,27

Calcolato per $C_{24}H_{28}O_8(.O.NO_2)_7(.O.CO.CH_3)_3$:

N	8,35
$CH_3.COOH$	25,57

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università, settembre 1919.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.
VIII. Azione della fenilidrazina sul trinitro-p-xilene e sugli eteri del trinitro-m-cresolo.

Nota di M. GIUA.

In una Nota precedente ([1]) ho studiato l'azione della fenilidrazina sopra alcuni nitrocomposti aromatici contenenti un gruppo nitrico labile; ho così avuto modo di mettere in evidenza e di descrivere un metodo elegante per la preparazione dei nitro-idrazo-composti aromatici.

Nella Nota presente studio l'azione della fenilidrazina sul trinitro-p-xilene e sugli eteri etilico e metilico del trinitro-m-cresolo.

Il primo nitrocomposto contiene un gruppo nitrico facilmente sostituibile; facendolo reagire con la fenilidrazina è quindi da prevedere la fermazione del metil-dinitro-idrazobenzene.

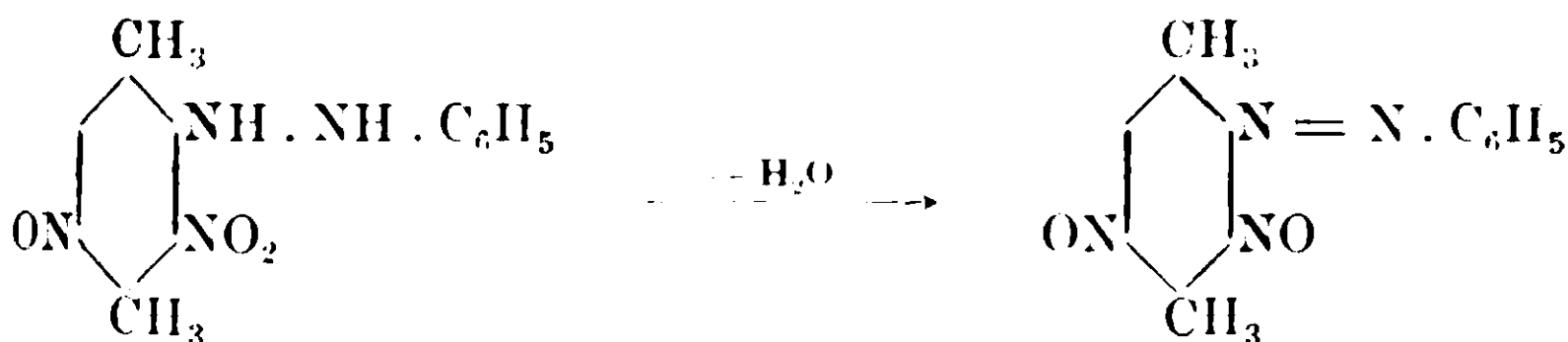
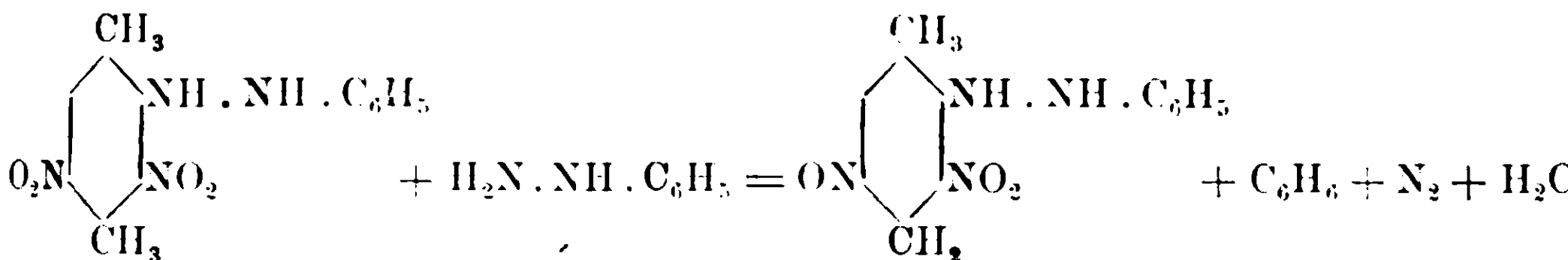
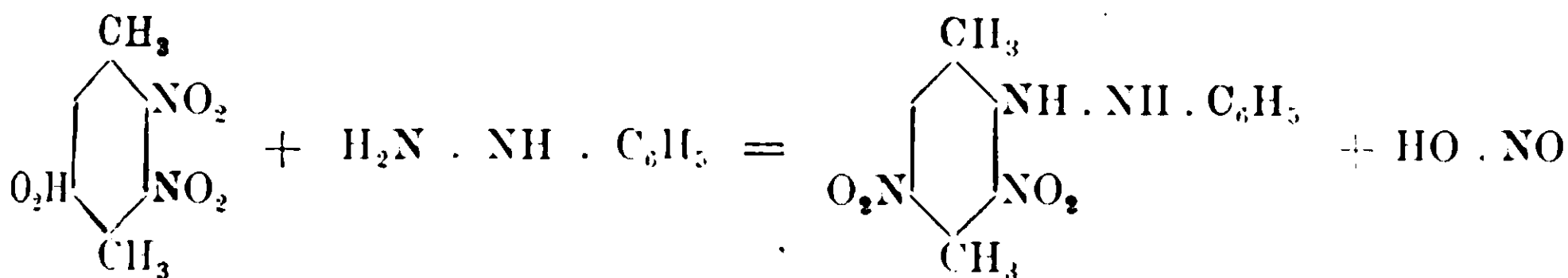
Per quanto si debba ammettere che il detto idrazo-composto si formi in una prima fase della reazione, pure quest'ultima procede oltre, per cui si ha la riduzione d'un gruppo nitrico e contemporaneamente l'eliminazione di una molecola di acqua fra il gruppo — NH-NH — e l'altro gruppo — NO_2, situato in posizione orto rispetto a questo.

Tale reazione si compie a caldo, per lunga ebollizione in soluzione alcoolica, nelle seguenti fasi:

([1]) Gazz. Chim. ital. *48*, II, 8. (1918)

$$C_6(CH_3)_2(NO_2)_2(O_2H) + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6(CH_3)_2(O_2N)(NO_2)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) + HO \cdot NO$$

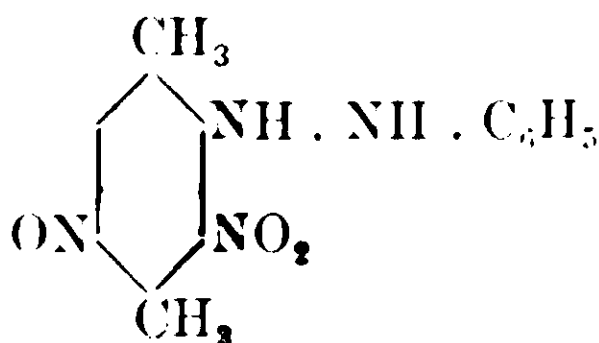
$$C_6(CH_3)_2(O_2N)(NO_2)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6(CH_3)_2(ON)(NO_2)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) + C_6H_6 + N_2 + H_2O$$

$$C_6(CH_3)_2(ON)(NO_2)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \xrightarrow{-H_2O} C_6(CH_3)_2(ON)(NO)(N = N \cdot C_6H_5)$$

Come prodotto finale si ottiene un dimetil-dinitroso-azobenzene.

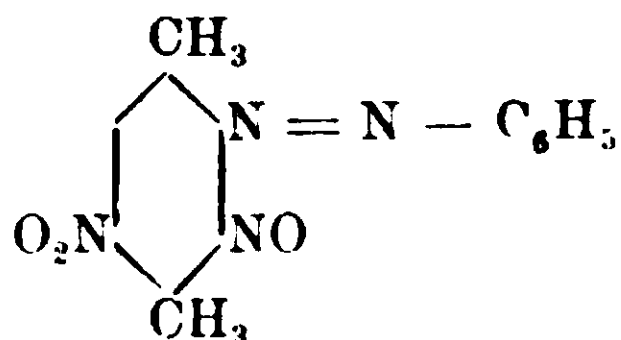
Questa reazione è stata da me ripetuta varie volte, impiegando piccole e grandi quantità di sostanze (da 5 a 24 gr. di nitro-composto e quantità quasi eguale, pari cioè a tre molecole, di fenil-idrazina) e sempre ho ottenuto come prodotto abbondante della reazione il dimetil-dinitroso-azobenzene, che è colorato in giallo.

Però, insieme a questo prodotto principale della reazione ho ottenuto anche una sostanza rossa, la quale per ebollizione con alcool si trasforma nella sostanza gialla, precedente; dall'analisi e dallo stesso suo comportamento sono giunto alla conclusione che si tratti del dimetil-nitroso-nitro-idrazo-benzene, formatosi in base alla reazione II, scritta in precedenza.

Questa sostanza contieme il 19.95 $^0/_0$ di azoto, mentre per il composto ($C_{14}H_{14}O_3N_4$)

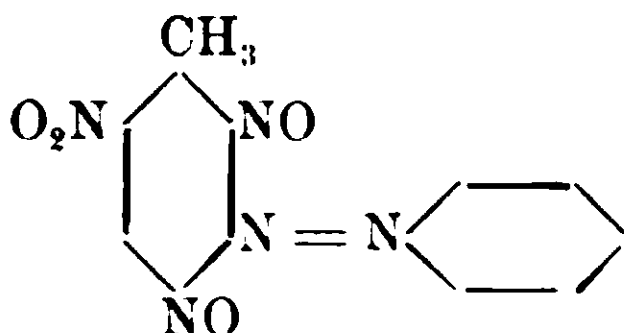
$$C_6(CH_3)_2(ON)(NO_2)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)$$

si calcola 19.6 $^0/_0$ di azoto.

La percentuale dell'azoto trovata nell'analisi della sostanza rossa, concorda però assai bene anche per composto $C_{14}H_{12}O_3N_4$

CH_3
$N = N - C_6H_5$
O_2N NO
CH_3

per il quale si calcola 17,71 % di azoto. Ma una sostanza corrispondente alla formola ora scritta non potrebbe, per semplice ebollizione con alcool, trasformarsi nel dimetil-dinitroso-azobenzene, a causa appunto del gruppo nitrico che sta in posizione *para* al gruppo azo.

Gli eteri metilico ed etilico del trinitro-m-cresolo reagiscono con la fenilidrazina come reagisce il trinitroanisolo [1]; viene cioè sostituito l'ossialchile col residuo della fenilidrazina, mentre, in questo caso, si origina il metil-trinitro-idrazobenzene.

Questo composto è però così instabile, che riscaldato con alcool bollente, si trasforma nel metil-dinitroso-nitroazobenzene seguente:

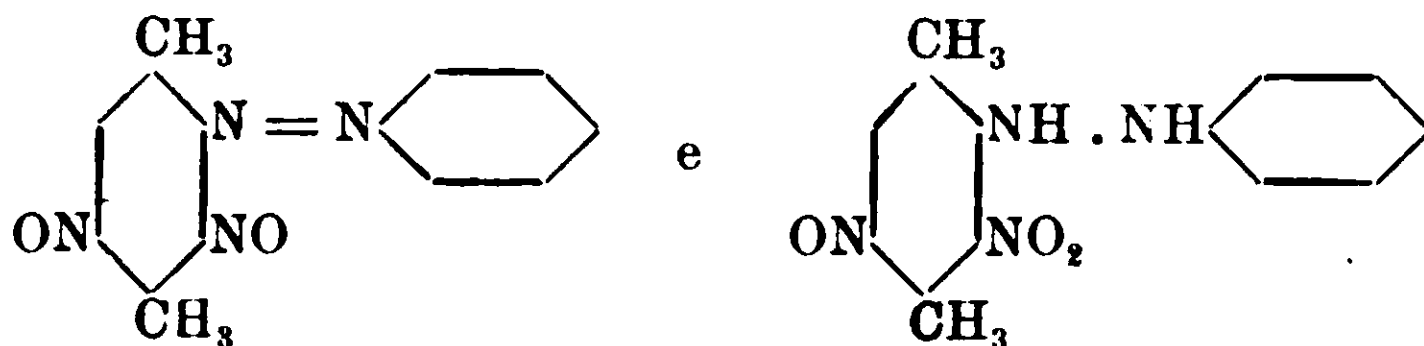
CH_3
O_2N NO
$N = N-C_6H_5$
NO

Il prodotto ottenuto facendo reagire gli eteri metilico ed etilico del trinitro-m-cresolo con la fenilidrazina, che è colorato in rosso chiaro, non appena viene riscaldato all'ebollizione con l'alcool etilico si trasforma in una massa voluminosa, leggermente colorata in giallo, poco solubile nello stesso alcool. La sostanza corrisponde al metil-dinitroso-nitro-azobenzene.

Durante tale trasformazione l'alcool passa ad aldeide mentre riduce il secondo gruppo nitrico situato in posizione *orto* al gruppo idrazoico e contemporaneamente si elimina una molecola di acqua fra il gruppo idrazoico e l'altro aggruppamento NO_2. Questa mia interpretazione, che in apparenza sembra in contraddizione con

[1] Cfr. la Nota IX delle « Ricerche sopra i nitroderivati aromatici ».

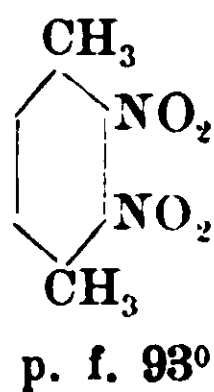
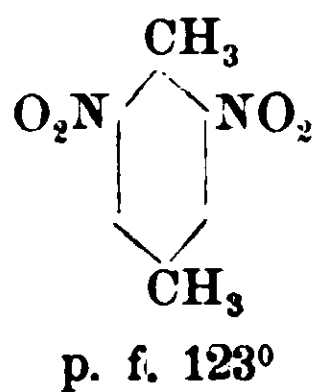
quanto ho espresso in precedenza è desunta dallo studio del comportamento di molti nitro-idrazo-composti e vale sopratutto per i derivati trinitrici, per i quali la reazione indicata del passaggio del gruppo idrazo — in azo — e della riduzione del gruppo nitrico per opera dell'alcool, si compie con grande facilità.

Dimetil-dinitroso-azobenzene e dimetil-nitroso-nitro-idrazobenzene.

CH_3 / ON, NO / CH_3 — $N = N$ — C_6H_5 e CH_3 / ON, NO_2 / CH_3 — $NH . NH$ — C_6H_5

Gr. 24 di trinitro-p-xilene (1) sospesi in 100 cc, di alcool etilico al 95 % si trattano con gr. 23 di fenilidrazina; si riscalda a b. m.

(1) Il trinitro-p-xilene è stato preparato nitrando il p-xilene in due fasi, dapprima a binitro — e infine a trinitro. Come è noto, nella nitrazione del p-xilene a binitro — si formano i seguenti due derivati:

CH_3 / O_2N, NO_2 / CH_3 — p. f. 123°

CH_3 / NO_2, NO_2 / CH_3 — p. f. 93°

i quali formano fra di loro uu composto di addizione, che fonde a 99° 5. Tale composto cristallizza dal benzene in grossi prismi, esso si scinde nei componenti con difficoltà, tanto che il lavoro della cristallizzazione frazionata riesce penoso.

Io ho nitrato il p-xilene, versando questo, dopo purificazione con la distillazione, in un miscuglio nitrico-solforico contenente:

25 % di acido nitrico.
56 » » solforico.
19 » acqua.

La temperatura è stata mantenuta dapprima sotto i 50-60° e dopo aggiunto tutto il p-xilene a 90-100°, per oltre un'ora.

Il miscuglio dei binitro-xileni, separatosi per diluizione con acqua e ghiaccio della massa acida, è stato rinitrato trattando gr. 50 di prodotto con gr. 300 d'una miscela nitrico-solforica anidra, contenente il 40 % di HNO_3.

Il trinitro-p xilene così ottenuto, lavato ripetutamente con acqna, fonde a 138 139°. Si può cristallizzare dall'acido acetico o dal benzene.

in apparecchio a ricadere. Lentamente il nitrocomposto passa in soluzione, mentre il liquido soprastante si colora sempre più in rosso intenso; quando tutto il nitro-composto è disciolto, comincia a svolgersi abbondantemente dell'azoto: dopo poco si separa una sostanza giallo rossastra, che aumenta fino a formare col liquido una massa semi-pastosa. Il riscaldamento si continua per oltre mezz'ora, indi si filtra a caldo, lavando il prodotto separatasi con alcool bollente.

La sostanza separatasi, che pesa gr. 16.5, si presenta sotto forma di laminette gialle lucenti, che dopo cristallizzazione dal benzene fondono a 185° in un olio giallo.

All'analisi:

Gr. 0.1186 di sostanza: cc. 22.8 di N (t =24°.5, H = 726.9 mm.)

Calcolato per $C_{14}H_{12}O_2N_4$: N % 20.90.

Trovato: » 21.19.

La sostanza è pochissimo solubile in alcool etilico ed etere, facilmente in benzene, toluene e acetone, poco in etere di petrolio.

A freddo in soluzione alcoolica, non viene colorata dagli alcali: a caldo, con l'idrato di potassio, assume una colorazione oscura.

Il liquido alcoolico dal quale è stato separato il prodotto ora descritto, che, come si è detto, è colorato in rosso-oscuro, odora fortemente di benzene — formatosi per il processo di decomposizione dell'eccesso di fenilidrazina, la quale, cedendo idrogeno, separa benzene e svolge dell'azoto — lasciato a sè per alcuni giorni, abbandona una sostanza rossa, che raccolta ed aspirata alla pompa, pesa gr. 4.

Allo stato grezzo fonde verso 127°, ma cristallizzata dal benzene caldo, nel quale solvente è molto solubile, si separa in lamelle lucenti, prismatiche, che fondono a 145° in un olio rossastro, che si decompone facilmente prolungando il riscaldamento.

All'analisi:

Gr. 0,1150 di sostanza: cc. 20,5 di N (t = 23°,5, H = 735,3 mm.).

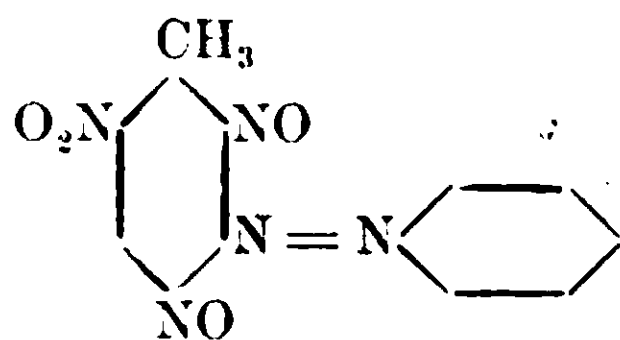
Calcolato per $C_{14}H_{14}O_3N_4$: N % 19,60.

Trovato: N % 19,95.

La sostanza è solubile alquanto in alcool, ma riscaldata in presenza di questo solvente si trasforma con rapidità sul prodotto giallo fusibile a 185°, ossia nel dimetil-dinitroso-azobenzene.

Riscaldata con gli alcali in presenza di alcool assume una colorazione rosso-oscuro.

Metil-dinitroso-nitro-azobenzene.

CH_3
O_2N — NO
N = N — C_6H_5
NO

Gr. 5,44 di etere etilico del trinitro-m-cresolo, disciolti in 40 cc. di alcool, si trattano con gr. 2,7 di fenilidrazina; la soluzione si colora in verde oscuro, ma dopo poco tempo volge al rosso. Si separa in breve una sostanza rossastra, che aspirata alla pompa e lavata con alcool fonde a 132-134° in un olio pesante colorato in giallo rossastro.

Questa sostanza, riscaldata all'ebollizione con alcool etilico si trasforma in una massa voluminosa, che in parte si scioglie sul solvente, dal quale cristallizza in aghetti setacei, lievemente colorati in giallo, che fondono a 148-149°.

All'analisi:

Gr. 0,0611 di sostanza: cc. 12,85 di N (t = 23°, H = 731,8 mm.).

Calcolato per $C_{13}H_9O_4N_5$: N % 23,40.

Trovato: N % 23,47.

La sostanza è solubile in benzene, acetone e cloroformio. Con gli alcali in soluzione alcoolica dà una colorazione rosso-bruna. Sotto l'influenza della luce si colora in giallo bruniccio.

Gr. 2,72 di etere metilico del trinitro-m-cresolo, disciolti in 25 cc. di alcool si trattano con gr. 1,4 di fenilidrazina. La reazione è del tutto analoga a quella descritta. Per cristallizzazione dall'alcool del prodotto rosso separatosi si ottengono aghetti giallo-chiari che fondono a 148°.

All'analisi:

Gr. 0,1133 di sostanza: cc. 23,6 di N (t = 23°, H = 735 mm.).

Trovato: N % 23,35.

Questa sostanza è perfettamente identica a quella ottenuta facendo reagire la fenilidrazina con l'etere etilico del trinitro-m-cresolo. Mescolata infatti col prodotto precedente, non viene abbassato il suo punto di fusione.

***

In questo lavoro, come pure in altro precedente (v. Nota VII), ai prodotti ottenuti dai nitro-idrazo-composti — sia per eliminazione d'una molecola di acqua fra il gruppo idrazo e quello nitrico, situato in posizione *orto* a questo, sia anche per riduzione ulteriore d'un altro gruppo nitrico operata dalla fenilidrazina o dall'alcool etilico a caldo — è stata, per semplicità, conservata la terminologia di *nitroso-composti*. In realtà, tali sostanze non si comportano come veri nitroso-derivati; così, per es., non dànno la reazione di Liebermann.

Come si è ricordato nella Nota precedente, dal Bamberger e da altri, è stata introdotta la denominazione di « azimidossidi ».

La costituzione di queste sostanze non è però affatto chiarita e formerà oggetto di uno studio completo, quando miglioreranno le condizioni, ancora anormali, create dalla guerra.

Sassari. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.

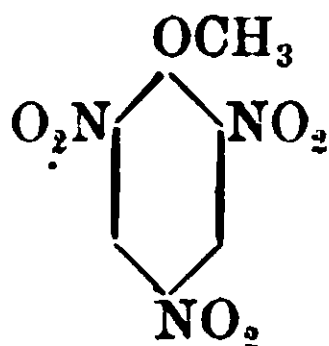
IX. Sul comportamento del trinitroanisolo.

Nota di M. GIUA e F. CHERCHI.

Il trinitroanisolo simmetrico

OCH_3

O_2N — [anello benzenico] — NO_2

NO_2

oltre che per le proprietà peculiari di etere dell'acido picrico, ha acquistato recentemente importanza per l'impiego nella tecnica degli esplosivi. Data la sua costituzione chimica si può facilmente preve-

dere che il suo comportamento, dal punto di vista della stabilità e della facile reattività, lo metta alla pari con gli esplosivi organici nitrati più stabili, come il trinitrotoluene e lo stesso trinitrobenzene.

Il trinitroanisolo è quindi da preferire all'acido picrico per il fatto che non forma facilmente sali molto esplosivi coi metalli e per il suo basso punto di fusione. Comunque, le conoscenze che attualmente possediamo su questa sostanza non sono molto estese. In un lavoro recente di uno di noi (¹) è stato raccolto quanto di meglio è noto sopra questa sostanza, sopratutto a riguardo della sua importanza fra gli esplosivi nitrati organici. Si è avuto così occasione di accennare allo studio recente di W. E. Masland ed F. Sparre (²) nel quale sono messi in evidenza i dati seguenti:

I. — Soluzioni di carbonato alcalino idrolizzano il trinitroanisolo con formazione di picrati.

II. — L'acqua a caldo l'idrolizza debolmente con formazione di alcool metilico e di acido picrico.

III. — L'acqua a freddo ha una minore azione idrolizzante.

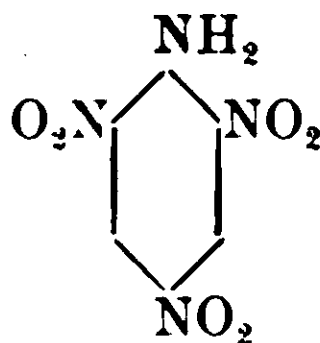
Queste proprietà del trinitroanisolo, che difficilmente si possono prevedere pensando alta sua natura di etere metilico dell'acido picrico, hanno richiamato la nostra attenzione e come riassunto delle nostre ricerche possiamo presentare le seguenti conclusioni:

Il processo di « idrolisi » accennato da Masland e Sparre, che si ottiene con l'acqua a caldo e con soluzioni di alcali anche a freddo non è altro che un procésso di sostituzione che avviene del gruppo ossimetilico (OCH_3) per l'azione dei reagenti accenneti. Questo gruppo è facilmente sostituibile per l'influenza orto-para dei gruppi nitrici presenti nella molecola della sostanza; esso quindi entra facilmente in reazione, venendo sostituito anche da radicali di basi organiche.

È noto da tempo che il trinitroanisolo, reagendo con l'ammoniaca alcoolica, si trasforma nella trinitroanilina simmetrica:

NH_2

O_2N NO_2

NO_2

(¹) M. Giua. Chimica delle sostanze esplosive, pag. 305.

(²) Eight int. Congr. of Appl. Chem. *4*, 77 (1912).

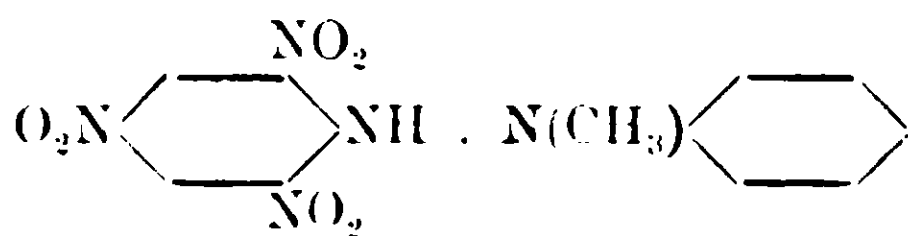
mentre con la metilammina si ottiene la trinitrometilanilina. Il comportamento del trinitroanisolo è da porre così in relazione con quello del cloruro di picrile, il cui atomo alogenico subisce la stessa influenza orto-para dei gruppi nitrici.

A. Purgotti (1), molto tempo fa, sperimentando col trinitrofenetolo, aveva ottenuto la trinitrofenilidrazina per l'azione dell'idrato di idrazina.

Il trinitroanisolo reagisce facilmente con le basi organiche dando prodotti di sostituzione e può essere adoperato con vantaggio in luogo del cloruro di picrile in molte reazioni sintetiche. Con l'idrato di idrazina, anche in soluzione diluita, il trinitroanisolo si trasforma nella 2-4-6-trinitrofenilidrazina; con la fenilidrazina forma, a seconda della temperatura, il trinitroidrazobenzene od il binitroso-nitro-azobenzene. Anche l'anilina reagisce col trinitroanisolo formando la trinitrodifenilamina, dalla quale per ulteriore nitrazione si può ottenere l'esanitrodifenilamina.

Tutte queste trasformazioni sono state fatte da altri chimici impiegando invece del trinitroanisolo, il cloruro di picrile. Nella parte sperimentale di questo lavoro rendiamo conto delle condizioni necessarie per eseguire le reazioni sopra indicate.

Inoltre si è esteso lo studio del comportamento del trinitroanisolo con la metilfenilidrazina asimmetrica; questa reazione dà origine al trinitrometilidrazobenzene seguente:

$$O_2N\langle\quad\rangle NH \,.\, N(CH_3)\langle\quad\rangle \qquad (NO_2 \text{ in orto, orto})$$

Azione della metilfenilidrazina as. sul trinitroanisolo. — Gr. 10 di trinitroanisolo, ottenuto per nitrazione dell'anisolo col metodo di A. L. Broadbent e F. Sparre (2), si disciolgono in 130 cmc. di alcool etilico assoluto e si trattano con gr. 5 di metilfenilidrazina. La temperatura della soluzione alcoolica, prima dell'aggiunta della idrazina è di circa 45°; dopo l'aggiunta della idrazina si ottiene una intensa colorazione rossa, mentre si eleva la temperatura; dopo poco tempo

(1) Gazz. chim. ital. *25*. II, 497 (1897).
(2) Eight int. Congr. of. Appl. Chem. *4*, 15 (1912).

si separa una sostanza oleosa, che solidifica subito. Si raffredda con acqua e si decanta la soluzione alcoolica, limpida, dalla quale cristallizza lentamente una sostanza colorata in rosso granato.

La sostanza oleosa solidificatasi si presenta sotto forma di una massa rossastra, dura, che fonde a 132° senza decomposizione e pesa gr. 7,8.

Dalla soluzione alcoolica decantata si raccolgono scagliette rosso granato che fondono a 142°, la quantità della sostanza è di gr. 5,4.

Le due porzioni raccolte si cristallizzano da un miscuglio di benzene e ligroina; dalla soluzione concentrata si precipita dapprima una sostanza all'apparenza oleosa, colorata in rosso, che poi solidifica; indi magnifici prismi giallo-rossastri, i quali separati dal solvente, si colorano lentamente in rosso-granato intenso. Nella cristallizzazione dei due prodotti della reazione si ottengono varie porzioni variamente colorate dal giallo rosso al granato intenso, ma tutte fondono a 153° in un olio rosso denso.

All'analisi:

Gr. 0,1233 di sostanza dettero cc. 23,3 di azoto (t = 24°, H = 732 mm.).

Calcolato per $C_{13}H_{11}O_6N_5$: N % 21,02.

Trovato: N % 21,03.

La sostanza corrisponde quindi alla formula scritta in precedenza.

Circa la separazione della sostanza apparentemente oleosa che poi si trasforma nell'unico prodotto che fonde a 153°, è da osservare che i nitroidrazocomposti si presentano spesso in due forme isomere.

La sostanza è solubile in alcool, etere, benzene; molto solubile anche a freddo in acetone e cloroformio, poco solubile in ligroina. Si discioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso-oscura: negli alcali si discioglie con colorazione verde-oscura.

Azione dell'idrato di idrazina sul trinitroanisolo. — Gr. 2,5 di trinitroanisolo, disciolti in cc. 30 di alcool etilico, si trattano con 5 cc. di una soluzione alcoolica al 10 % di idrato di idrazina; dalla soluzione colorata in rosso oscuro si depositano lentamente tavole rossastre che cristallizzate dall'alcool si presentano colorate in giallo dorato e fondono alla temperatora di 175°.

Questa sostanza riduce a caldo il liquido di Fehling e la soluzione ammoniale di nitrato di argento. Essa si presenta nelle sue proprietà chimiche identica alla trinitrofenilidrazina ottenuta per la

prima volta da Purgotti (1). Riscaldata con anidride acetica forma un acetilderivato che fonde a 214° con decomposizione.

Il rendimento in trinitrofenilidrazina è assai buono e l'impiego del trinitroanisolo per la preparazione di questa sostanza è certamente da preferire a quello del cloruro di picrile.

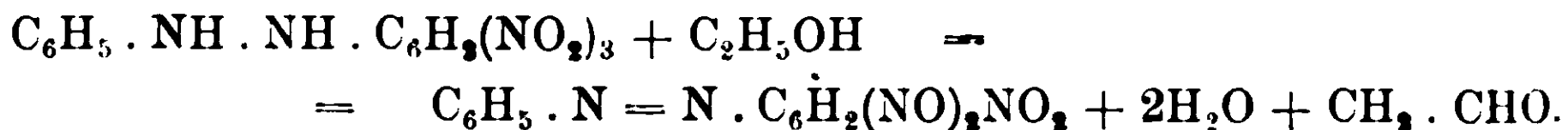
Azione della fenilidrazina sul trinitroanisolo. — Come è noto E. Fischer (1) facendo agire la fenilidrazina sul cloruro di picrile ha ottenuta il trinitroidrazobenzene o picrilfenilidrazina. Villgerodt (2) ha in seguito studiato questa reazione, stabilendo che cloruro di picrile e fenilidrazina non danno origine ad un prodotto unico ma che, insieme col trinitroidrazocomposto, si forma anche il dinitroso-nitroazobenzene. Unitamente a questi due composti è probabile che si formi il binitro-nitroso-azobenzene come sembrerebbe risultare dalle ricerche di Freund (3).

La fenilidrazina reagisce col trinitroanisolo nell'identico modo come reagisce col cloruro di picrile; si forma cioè il trinitroidrazobenzene come pure i prodotti di trasformazicne accennati.

Gr. 4,86 (1 mol.) di trinitroanisolo disciolti in 60 cc. di alcool etilico assoluto furono trattati con gr. 2,64 di fenilidrazina (1 mol.); la temperatura fu mantenuta sotto i 35° finchè poco dopo non si separò una sostanza rossastra, cristallizzata in belle laminette lucenti. Filtrata alla pompa e lavata con alcool freddo, questa sostanza si presenta in lamelle rosso-oscuro.

Per la cristallizzazione è preferibile l'acetone, previamente riscadato, che discioglie una parte della sostanza e sepera per raffreddadamento le solite laminette fusibili a 181° con decomposizione.

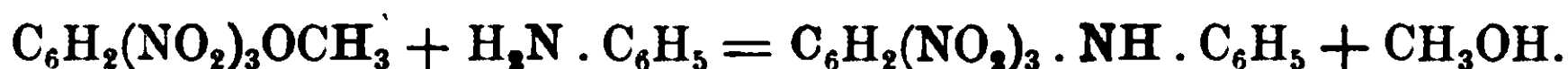
L'alcool, l'acido acetico e gli altri solventi non sono indicati per la purificazione del trinitroidrazo-benzene. Con i solventi accennati perde facilmente una o due molecole di acqua, trasformandosi nel dinitro-nitroso-o nel dinitroso-nitro-azobenzene, secondo l'equazione seguente:

$$C_6H_5 . NH . NH . C_6H_2(NO_2)_3 + C_2H_5OH =$$
$$= C_6H_5 . N = N . C_6H_2(NO)_2NO_2 + 2H_2O + CH_3 . CHO.$$

(1) Gazz. chim. ital., *24*, I, 112, 571 (1894); *25*, II, 499 (1895).
(2) Ann. Chem. *190*, 132 (1878); *253*, 2 (1883).
(3) Jourl. prakt. Chem. [2], *37*, 345, (1888); *40*, 264, (1889).
(4) Ber., *22*, 1663, (1889).

Siccome il dinitro-nitroso-ed il dinitroso-nitro-azobenzene hanno un punto di fusione più elevato del trinitro-idrazo-benzene, nella cristallizzazione di quest'ultima sostanza si nota appunto la separazione di prodotti colorati in giallo chiaro, che fondono fra 200 e 230°.

Lo studio della reazione fra il trinitroanisolo e fenilidrazina merita di essere studiato ulteriormente, in modo da chiarire completamente la natura di composti così interessanti, ma sui quali regna ancora molta oscurità.

Azione della fenilamina sul trinitroanisolo. — La reazione del trinıtroanisoto coll'anilina permette di preparare con grande facilità la trinitro-difenilamina, in base alla equazione seguente:

$$C_6H_2(NO_2)_3OCH_3 + H_2N . C_6H_5 = C_6H_2(NO_2)_3 . NH . C_6H_5 + CH_3OH.$$

Questa reazione si compie riscaldando a b. m. quantità equimolecolari delle due sostanze in soluzione alcoolica; per raffreddamento precipita la 2-4-6-trinitro-difenilamina, che cristallizza dall'alcool in aghi lunghi gialli, che fondono a 175-176°. Disciogliendo questa sostanza nell'acido nitrico fumante e riscaldando leggermente a b. m. per qualche tempo, si trasforma neil'esanitro-difenilamina, che fonde a 238-240°.

La possibilità di trasformare il trinitroanisolo in esanitrodifenilamina, con una reazione molto semplice anche se introdotta nella tecnica [1], può permettere l'utilizzazione pratica del trinitroanisolo, che fu adoperato recentemente, a quanto pare, come sostanza esplosiva. L'esanitrodifenilamina, come è noto, può dare facilmente dei sali, di cui è importante assai quello di ammonio, usati sopratutto nell'industria dei coloranti artificiali.

Sassari. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

[1] Per la preparazione deil'esanitrodifenilamina si adopera nell'industria la 4-dinitro-difenilamina, ottenuta facendo reagire l'1-2-4 cloro-dinitro-benzene con l'anilina iu ecccsso. Questa reazione, a causa della sua vivacità, va però moderata convenientemente. Assai più moderata è la reazione fra il trinitroanisolo e l'anilina, da noi studiala.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.

X. Sulla nitrazione del timolo.

Nota di M. GIUA.

Nella letteratura chimica si trovano dati assai dubbi sull'esistenza dei vari nitroderivati del timolo; soprattutto il trinitrotimolo, con i suoi derivati, ha dato origine ad una controversia, che è bene ricordare per comprendere lo scopo di questa mia nota. Lallemand [1], che ha descritto vari nitroderivati del timolo, affermò che il binitrotimolo, con una miscela di acido nitrico concentrato e di acido solforico, forma il trinitrotimolo. In seguito H. E. Armstrong ed E. H. Renine [2] ripetendo questa reazione, hanno trovato che invece del trinitro-timolo si forma il trinitro-m-cresolo; in questo caso, per l'azione dell'acido nitrico concentrato viene eliminato il gruppo isopropilico, al posto del quale entra un gruppo nitrico.

I risultati di Armstrong e Renine debbono però essere passati inosservati, poichè in seguito G. Maldotti [3], allievo di Mazzara, ha preparato col metodo indicato dal Lallemand, il controverso trinitrotimolo e, col corredo di scarsi dati analitici, studiati vari derivati.

Subito dopo lo studio di Maldotti, l'inglese A. T. Lartes [4] in una breve nota pubblicata nei *Proceedings of the Chemical Society* di Londra, ripetendo l'esperienza accennata, scrive di confermare pienamente i dati di Armstrong e Renine asserendo che non solo il trinitrotimolo di Lallemand è identico al trinitro-m-cresolo, ma che anche l'etere metilico di esso è identico al prodotto trinitrato ottenuto dall'etere metilico del m-cresolo.

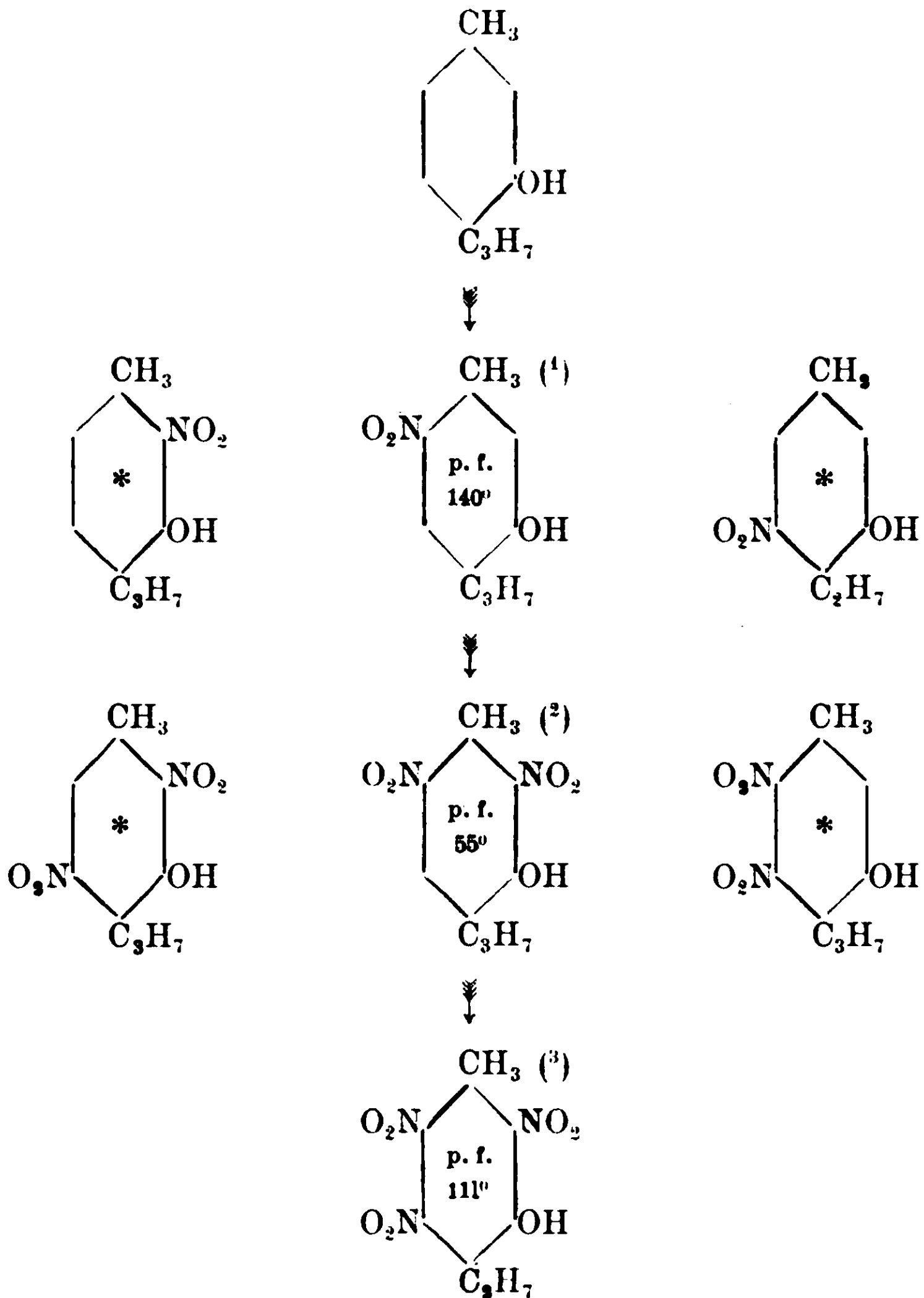
Circa l'esistenza del trinitrotimolo e dei suoi derivati non si hanno, nella letteratura chimica, altri dati che riescano a chiarire il problema. Anzi, nel *Beilstein* (III Ed.) ed in altre fonti letterarie

(1) Compt. r. *37*, 498 (1857): *38*, 1022 (1857): *43*, 375, 459. Ann. Chim. Phys. (3) *49*, 148 (1857).
(2) Chem. News., *47*, 115 (1883).
(3) Gazz. chim. it., *30*, II, 365 (1900).
(4) Chem. News., *84*, 23 (1901).

si trovano descritti i nitroderivati del timolo, secondo i vecchi dati di Lallemand, e quelli piuttosto recenti, di Maldotti.

Interessandomi conoscere il comportamento del trinitrotimolo ho cercato di preparare questo composto, insieme ai suoi eteri metilico ed etilico, con i metodi già descritti dagli Autori citati; da uno studio accurato sui prodotti trinitrati che si ottengono nella nitrazione del timolo e dei suoi eteri metilico ed etilico, sono giunto alla conclusione che i dati di Armstrong e dei suoi allievi sono quelli attendibili e che in realtà il trinitrotimolo e i suoi eteri metilico ed etilico descritti nella letteratura non sono altro che il trinitro-m-cresolo e i suoi derivati metilico ed etilico.

Prima di descrivere le esperienze eseguite ed i dati ottenuti è bene porre a raffronto con quadri sinottici appropriati quanto finora si conosce sia sui derivati del timolo che su quelli del m-cresolo.

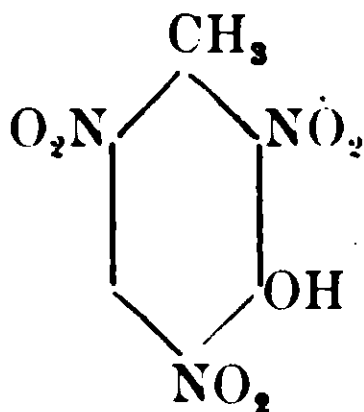
Nitroderivati del timolo:

N. B. — I composti segnati con l'asterisco non sono conosciuti.

(1) R. Schiff: Ber., *8*, 1501 (1875). Liebermann: Ber., *10*, 612 (1877). Kehrmann e Schoen: Ann. Chem., *310*, 107 (1900).

(2) Lallemand: cfr. bibl. citata. Mazzara: Gazz. chim. ital. *19*, 68 (1889). Oliveri Tortorici: Gazz. chim. ital., *28*, I, 308 (1898).

(3) Lallemand: bibl. cit. Maldotti: Gazz. chim. ital., *80*, II, 365 (1900).

Confrontando questa Tabella con quella relativa sui derivati nitrici del m-cresolo, riprodotta in un altro mio lavoro ([1]) non si nota nessuna affinità tra i punti di fusione dei vari composti compresi in essa. Infatti il trinitro-m-cresolo:

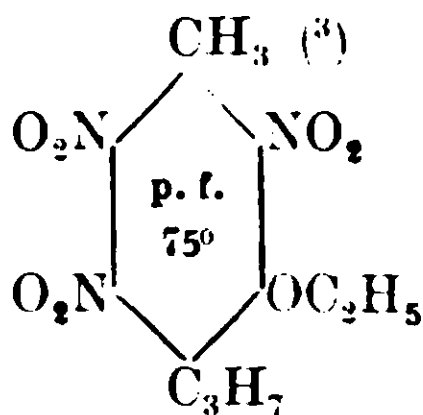
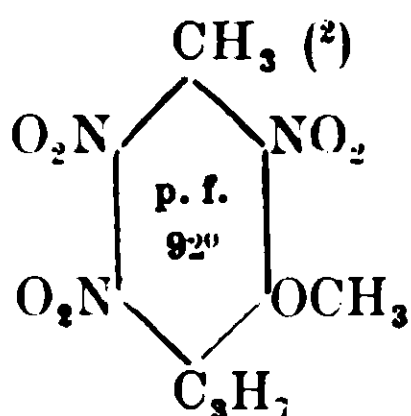
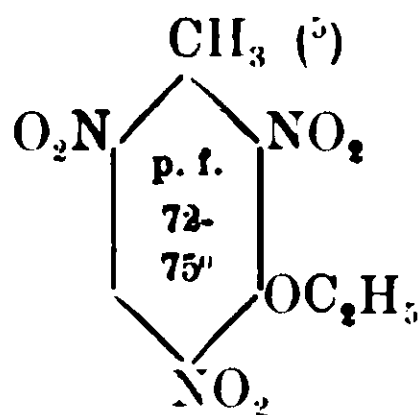
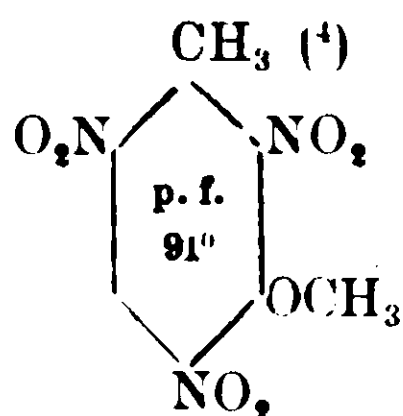
CH_3
O_2N NO_2
OH
NO_2

fonde a 106° e la differenza, sia pure piccola, che esiste tra questo e il punto di fusione del trinitrotimolo (111°) è sufficiente per concludere sulla diversità fra i due nitrocomposti.

La rassomiglianza è tuttavia evidente quando si confrontino i punti di fusione degli eteri metilici ed etilici del trinitrotimolo e del trinitro-m-cresolo.

Eteri del trinitrotimolo:

CH_3 ([2])
O_2N NO_2
p. f. 92°
O_2N OCH_3
C_3H_7

Eteri del trinitro-m-cresolo:

CH_3 ([4])
O_2N NO_2
p. f. 91°
OCH_3
NO_2

([1]) Chimica delle sostanze esplosive, pag. 306, Milano 1919.
([2]) Atcherley: Chem. News, *24*, 96 (1871).
([3]) Maldotti: Gazz. chim. ital.. *30*, II, 368 (1900).
([4]) Larter: Chem. News. *84*, 23 (1901).
([5]) Noelting e Lalis: Ber., *14*, 987 (1882). Staedel e Kolb: Ann. Chem., *259*, 227 (1890).

L'etere *metilico* del trinitrotimolo è stato ottenuto da Atcherley disciogliendo l'etere metilico in acido solforico concentrato e facendo sgocciolare la soluzione dell'acido nitrico fumante. L'etere *etilico* è stato ottenuto da Maldotti riscaldando il sale potassico del trinitrotimolo con ioduro di etile. Lo stesso composto fusibile a 75° è stato preparato anche da me, sottoponendo alla nitrazione diretta con acido nitrico fumante, l'etere etilico del timolo; ma come dirò in seguito, detta sostanza all'analisi mostra di essere l'etere etilico del trinitro-m-cresolo.

Le proprietà fisiche e chimiche dei nitroderivati ottenuti nitrando il timolo ed il m-cresolo coincidono dunque perfettamente; ed in realtà l'acido nitrico concentrato agisce sopra il timolo, eliminando la catena isopropilica, con formazione del trinitro-m-cresolo.

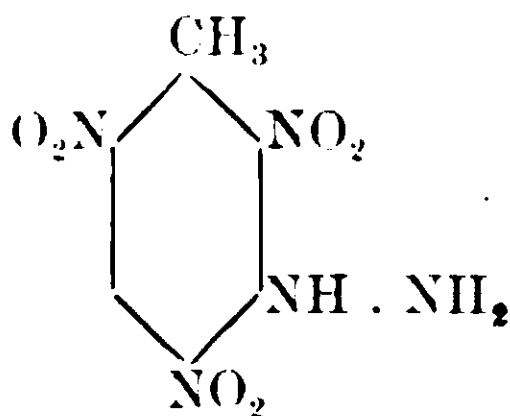
L'azione dell'acido nitrico concentrato si può quindi comparare a quella dell'anidride fosforica che, col calore, scinde il timolo in propilene e *m*-cresolo ([1]).

Volendo chiarire il problema della nitrazione del timolo, almeno per confermare o meno l'esistenza del trinitroderivato, ho studiato sistematicamente il processo di nitrazione degli eteri metilico ed etilico del timolo; ho confrontato così i composti trinitrici ottenuti con quelli che si formano nitrando gli eteri del m-cresolo. Questo lavoro di comparazione ho anche esteso a vari prodotti di trasformazione: così il composto trinitrico ottenuto sia dall'etere etilico che dall'etere metilico del timolo reagisce con l'idrato di idrazina, in soluzione alcoolica, dando origine ad un composto che si ottiene pure facendo agire l'idrato di idrazina sopra l'etere metilico del trinitro-m-cresolo. Il composto ottenuto è la metil-trinitro-fenilidrazina.

CH_3

O_2N — NO_2

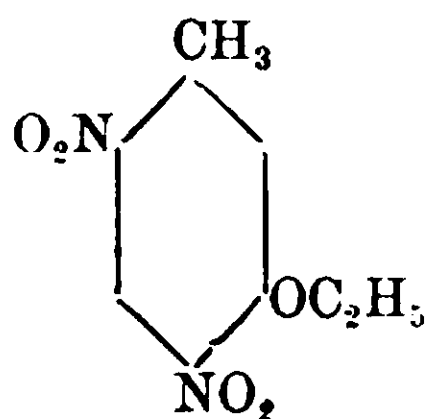
$NH . NH_2$

NO_2

che sarà descritta in altra mia Nota ([2]). La fenilidrazina reagisce pure con queste sostanze dando origine ad un identico prodotto, che

([1]) Cohn: Journ. prakt. Ch. (2) *64*, **295** (**1901**).

([2]) Cfr. « Ricerche sopra i nitroderivati aromatici ». Nota XI.

ho pure descritto in altro mio lavoro [1]. Non vi può essere quindi dubbio sulle conclusioni sopraccennate.

Ma un altro fatto ho potuto mettere in evidenza nel corso di queste mie ricerche. Ed è questo. Trattando l'etere etilico del timolo, disciolto in acido solforico, con acido nitrico fumante e facendo avvenire la nitrazione a temperatura piuttosto bassa e in un tempo più breve, ho separato una sostanza bianca, con un punto di fusione a 96-97°, che all'analisi ha mostrato un contenuto in azoto corrispondente all'etere etilico del binitro-cresolo. Staedel e Kolb [2] hanno descritto l'etere etilico del binitro-m-cresolo, come una sostanza bianca, che fonde a 97°. Questo composto corrisponde alla formola seguente:

Ho potuto dimostrare che la formola del composto da me ottenuto corrisponde a quella ora scritta, rinitrando il prodotto. L'unico composto che in tal caso si può praticamente formare è il trinitroderivato che contiene i gruppi nitrici in posizione *meta* tra di loro. Trattando infatti la sostanza bianca, che fonde a 96-97°, con acido nitrico fumante ho ottenuto l'etere etilico del trinitro-m-creosolo che fonde a 75°

Nell'etere etilico del binitro-m-creosolo da me ottenuto dal timolo, uno dei gruppi nitrici entra nella posizione occupata in precedenza dal gruppo isopropilico. Evidentemente l'acido nitrico fumante scinde senz'altro il timolo, eliminando il gruppo isopropilico; così si spiega la formazione dell'etere etilico del binitro-m-creosolo e del trinitro-m-creosolo partendosi dal timolato di etile.

Preparazione del timolato di etile. — Gr. 45 di timolo si sciolgono in 100 cc. di alcool etilico, indi si aggiungono gr. 16 di idrato sodico, disciolti in cc. 40 di acqua e gr. 47 di joduro di etile distillato di fresco. Si scalda a b. m. finchè non è cessata la formazione

(1) Cfr. Ibid. Nota VIII.
(2) Ann. Chem. *259*, 219 (1890).

dello joduro di potassio, il che avviene entro circa due ore, indi si filtra e si concentra il liquido ottenuto. Al residuo si aggiunge acqua, pochi cc. di soluzione al 20 % di idrato sodico e si estrae con etere.

La soluzione eterea, trattata con solfato sodico anidro, abbandona per evaporazione un olio, che alla pressione di 756 mm. bolle alla temperatura di 222°. Il rendimento è buono.

Nitrazione del timolato di etile. — I. Gr. 10 di etere si disciolgono in 20 cc. di acido solforico concentrato e la miscela si lascia sgocciolare lentamente da un imbuto a rubinetto, sopra 25 cc. di acido nitrico della densità di 1,48, raffreddando con acqua corrente.

Dopo aggiunto tutto il timolato di etile, agitando vivamente si lascia salire la temperatura fino a 50°, indi si mantiene la miscela per circa due ore alla temperatura ambiente. Versando la massa acida in acqua e ghiaccio si precipita una sostanza oleosa, giallognola, che solidifica lentamente e che, cristallizzata dall'alcool, fonde a 75°. Questa si colora in giallo oscuro sotto l'influenza della luce; allo stato puro è in lamelle bianche, lucenti.

All'analisi:

Gr. 0,1578 di sostanza: cc. 17,7 di N (t = 23°,5, H = 723,1 mm.).

Calcolato per $C_9H_{10}O_5N_2$ — N %: 12,39.

Trovato — » : 12,34.

La sostanza è solubile in etere, benzene, cloroformio e acetone. Con gli alcali si colora in rosso oscuro.

II. Gr. 10 di etere etilico del timolo disciolti in 20 cc. di acido solforico concentrato si lasciano sgocciolare lentamente sopra cc. 25 di acido nitrico della densità 1,51, raffreddando con acqua e ghiaccio. Non appena aggiunto l'etere del timolo si versa il miscuglio acido in acqua e ghiaccio; si precipita una sostanza bianca che cristallizza dall'alcool in aghetti candidi sottili, che fondouo a 95-96°.

All'analisi:

Gr. 0,1273 di sostanza: cc. 18 di N (t = 22°, H = 731,5 mm.).

Calcolato per $C_9H_9O_7N_3$ — N %: 15,54.

Trovato — » : 15,85.

La sostanza è solubile in etere, benzene e acetone. Viene colorata in rosso oscuro dagli alcali in soluzione alcoolica.

Come si è detto in precedenza questa sostanza è l'etere etilico del binitro-m-cresolo 4-6; per ottenere l'etere etilico del trinitro-m-

cresolo 2, 4, 6 si disciolgono per piccole porzioni gr. 10 di sostanza in 25 cc. di acido nitrico fumante, mantenendo la temperatura intorno ai 50° per circa mezz'ora. Versando in acqua e ghiaccio si precipita un olio leggermente giallognolo che solidifica lentamente. Per cristallizzazione dall'alcool etilico si ottengono lamelle bianche lucenti, che fondono a 75°. È l'etere etilico del trinitro-m-cresolo.

Preparazione del timolato di metile. — Cr. 30 di timolo si trattano con gr. 10 di idrato sodico disciolto in 70 cc. di acqua; indi si aggiungono a poco a poco 24 cc. di solfato dimetilico. Si riscalda a b. m. per oltre un'ora e si estrae con etere l'olio separatosi. Dalla soluzione eterea si ottiene un'olio che alla pressione di 745 mm. bolle alla temperatura di 211-212°. Secondo E. Paternò ([1]), quest'etere bolle alla temperatura di 216°,7, alla pressione di 761 mm.

Nitrazione del timolato di metile. — L'etere metilico del timolo è stato nitrato nelle stesse condizioni dell'etere etilico, impiegando dell'acido nitrico del peso specifico 1,48; queste condizioni sono press'a poco quelle osservate dall'Atcherley nel lavoro citato.

Versando in acqua il miscuglio acido si separa una sostanza colorata leggermente in giallo, che cristallizza dall'alcool in lamelle prismatiche, lucenti, fusibili a 93-94°.

All'analisi:

Gr. 0,1227 di sostanza: cc. 17,5 (t = 23°, H = 733,9 mm.).

Calcolato per $C_8H_7O_7N_3$ — N %: 16,34.

Trovato — » : 16,32.

La sostanza è solubile in etere, benzene ed acetone; con gli alcali si colora in rosso-oscuro. Essa è identica al prodotto di nitrazione ottenuto dell'etere metilico del m-cresolo, descritto in altra mia Nota. Mescolando le due sostanze non viene abbassato il punto di fusione.

Questo trinitro-composto, come pure quello ottenuto dall'etere etilico del timolo, trattato con idrato di idrazina, dà origine alla metil-trinitro-fenilidrazina da me ottenuta facendo agire l'idrato di idrazina sopra l'etere metilico del trinitro-m-cresolo.

Inoltre entrambi questi eteri danno origine, per l'azione dell'ammoniaca alcoolica, alla 2, 4, 6 trinitro-3-toluidina, come gli eteri ot-

([1]) Gazz. chim. ital. *5*, 15 (1875).

tenuti dal trinitro-m-cresolo. L'esperienza è stata eseguita sospendendo i prodotti nell'alcool etilico e facendo gorgogliare nel liquido una forte corrente di ammoniaca secca. Il nitrocomposto passa lentamente in soluzione, mentre l'alcool si colora in rosso intenso e dopo poco si precipita la trinitrotohidina, che fonde a 138° e cristallizza dall'alcool in lamelle prismatiche, lucenti, colorate in giallo-chioro.

Non vi può essere quindi alcun dubbio circa la trasformazione che subisce il timolo, come pure i suoi eteri metilico ed etilico, per l'azione dell'acido nitrico concentrato.

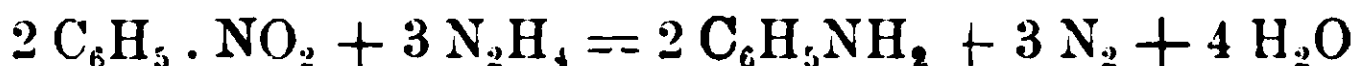
Sassari. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.
XI. Azione dell'idrato di idrazina sopra i nitrocomposti aromatici.

Nota di M. GIUA.

Facendo seguito alle mie ricerche sul comportamento dei nitroderivati aromatici che contengono nella loro molecola un gruppo nitrico labile, ho studiato l'azione dell'idrato di idrazina su alcuni di questi composti.

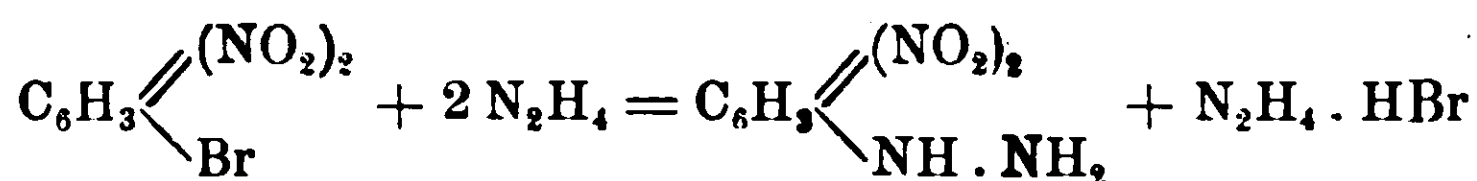
È noto da tempo che l'idrazina, come la fenilidrazina, può ridurre facilmente il gruppo $-NO_2$ ad $-NH_2$. R. van Rothenburg [1], trattando il nitrobenzene con l'idrato di idrazina in soluzione alcoolica, a caldo, ha ottenuto l'anilina. La reazione si compie secondo l'equazione seguente:

$$2\,C_6H_5 . NO_2 + 3\,N_2H_4 = 2\,C_6H_5NH_2 + 3\,N_2 + 4\,H_2O$$

(1) Ber. *26*. 2056 (1893).

Uno studio molto importante sul comportamento dei nitrocomposti aromatici verso l'idrato di idrazina è stato fatto da Th. Curtius e collaboratori [1]. È stato notato che il binitro benzene *meta*, in soluzione alcoolica, viene ridotto in pochi minuti dall'idrato di idrazina a m-nitroanilina.

Dal punto di vista del processo di sostituzione nell'anello benzenico è interessante ricordare i risultati ottenuti dallo stesso Curtius con l'idrato di idrazina e alcuni nitro-alogeno-composti, contenenti l'atomo alogenico labile.

Curtius e Dedicheu [2], trattando l'I, 2, 4 binitro-cloro (-bromo) benzene con l'idrato di idrazina, hanno ottenuto la binitro-fenilidrazina. La reazione avviene secondo lo schema seguente:

$$C_6H_3{\left\langle\begin{matrix}(NO_2)_2\\Br\end{matrix}\right.} + 2\,N_2H_4 = C_6H_3{\left\langle\begin{matrix}(NO_2)_2\\NH\,.\,NH_2\end{matrix}\right.} + N_2H_4\,.\,HBr$$

Si deve però ricordare, che, poco prima del Curtius, A. Purgotti [3] facendo reagire l'idrato di idrazina col cloruro di picrile, aveva ottenuto la 2, 4, 6 trinitrofenilidrazina. Più tardi Purgotti ha preparato questo stesso composto facendo agire l'idrato di idrazina sopra il trinitrofenetolo in soluzione alcoolica.

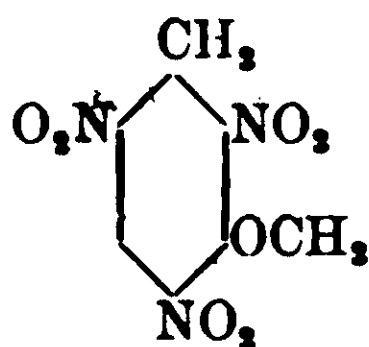
Recentemente G. Ponzio [4] ha ottenuto la sostituzione del gruppo nitrico, legato ad un atomo di carbonio alifatico, col residuo dell'idrazina.

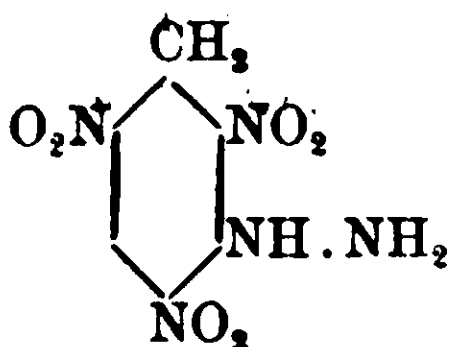
Nulla ancora si conosce sul comportamento dell'idrato di idrazina verso i nitro composti aromatici contenenti un gruppo nitrico labile.

Facendo reagire il trinitro-p-xilene, il β-e il p-trinitrotoluene con l'idrato di idrazina, ha luogo la sostituzione del gruppo nitrico labile, presente in queste sostanze, col residuo idrazinico. Tale reazione avviene in modo blando, trattando il nitrocomposto in soluzione alcoolica, con una soluzione, pure alcoolica, di idrato di idrazina.

(1) Journ. prakt. Ch. *76*, 233, 238, 281, 801 (1907).
(2) Journ. prakt. Ch. *50*, 258 (1894).
(3) Gazz. chim. ital. *24*, I, 112 (1894).
(4) Ibid. *44*, II, 68 (1914).

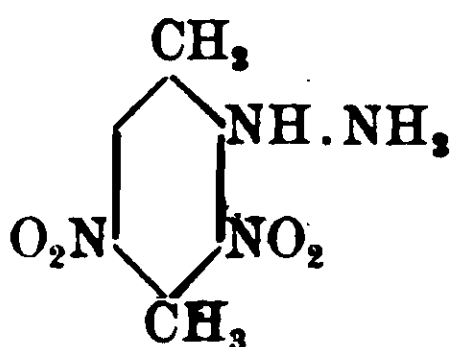
Ho esteso questa reazione anche all'etere etilioo del trinitro-m-cresolo :

$$CH_3$$
$$O_2N \qquad NO_2$$
$$OCH_3$$
$$NO_2$$

Questa sostanza, nelle condizioni accennate, si trasforma nella trinitrometil fenilidrazina

$$CH_3$$
$$O_2N \qquad NO_2$$
$$NH.NH_2$$
$$NO_2$$

appunto per l'influenza orto-para che esercitano i gruppi nitrici verso il gruppo ossimetilico.

Il rendimento e la grande facilità con cui avviene la trasformazione indicata, fanno dell'idrato di idrazina uno dei reagenti più indicati per ottenere, nel caso dei nitro composti con gruppo nitrico labile, derivati della fenil idrazina.

Dinitro-dimetil-fenilidrazina.

$$CH_3$$
$$NH.NH_2$$
$$O_2N \qquad NO_2$$
$$CH_3$$

Il trimitro-p-xilene reagisce con l'idrato di idrazina in soluzione alcoolica solo a caldo. Il nitro composto è pochissimo solubile a freddo in alcool ed anche a caldo si scioglie in quantità non molto rilevante.

La dimetil-dinitro-fenilidrazina si prepara però facilmente facendo bollire gr. 2 di nitro composto con gr. 2 di idrato di idrazina al 50 % fino a soluzione completa in 100 cc. di alcool al 95 %.

La soluzione, che è colorata intensamente in giallo rossastro, dopo pochi minuti si intorbida e da essa si deposita una sostanza gialla, voluminosa, dalla quale per cristallizzazione da alcool si ottengono prismi gialli che fondono a 180° con decomposizione.

All'analisi:

Gr. 0,1052 di sostanza: cc. 23.8 di N (t = 24°,5; H = 731 mm.

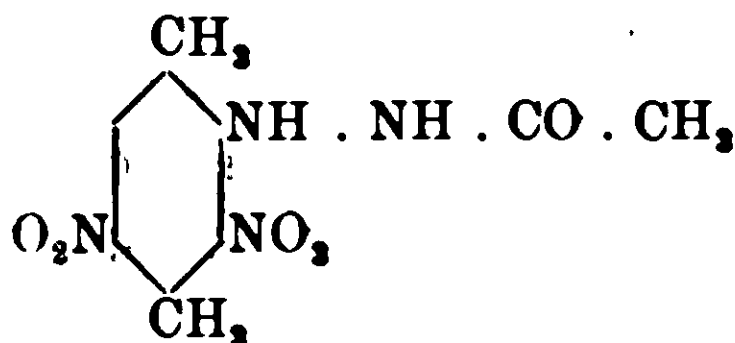
Calcolato per $C_8H_{10}O_4N_4$: N % 24.78.

Trovato: N % 25.09.

La sostanza è solubile in benzene a caldo, cloroformio, acetone, etere solforico, pochissimo in ligroina.

Con gli alcali, in soluzione alcoolica o in acetone, dà una colorazione rosso mattone.

β. Acetil-dimetil-dinitro-fenilidrazina.

$$C_6(CH_3)_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$$

Si ottiene trattando l'idrazina sopra descritta con anidride acetica. La reazione si inizia alla temperatura ordinaria con sviluppo di calore mentre si separa subito una massa pastosa che, dopo qualche tempo, si aspira alla pompa e si cristallizza dall'alcool.

Si ottengono lamelle lucenti, debolmente gialle, che fondono con decomposizione alla temperatura di 232°.

All'analisi:

Gr. 0.0974 di sostanza: cc. 18.6 di N(t = 24°.5; H = 729.6 mm.).

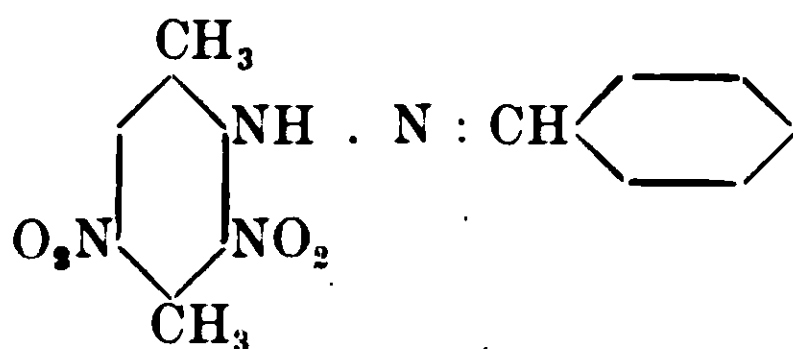
Calcolato per $C_{10}H_{12}O_5N_4$: N % 20.90.

Trovato: N % 20.64.

La sostanza è solubile in alcool, benzene, cloroformio.

In soluzione alcoolica dà con gli alcali una intensa colorazione rosso oscura.

Benzal-dimetil-dinitro-fenilidrazone.

CH_3
NH . N : CHC_6H_5
O_2N NO_2
CH_3

Gr. 2.26 di metil-dinitro-fenilidrazina si sospendono in 25 cc. di alcool e si trattano a caldo con gr. 1.06 di benzaldeide, facendo bollire per alcuni minuti. Si ottiene una massa voluminosa giallo-chiara che cristallizza dall'alcool etilico in aghi lunghi che fondono a 221° con decomposizione.

All'analisi:

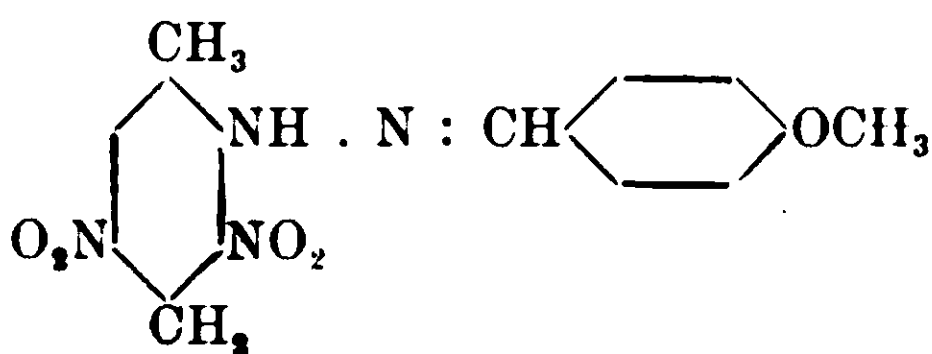
Gr. 0.0982 di sostanza: cc. 16 di N(t = 24°, H = 726.8 mm.)

Calcolato per $C_{15}H_{14}O_4N_4$: N % 17.83.

Trovato: N % 17,98.

La sostanza si discioglie nella potassa caustica producendo una intensa colorazione rosso-violetta. È solubile in alcool, benzene e cloroformio.

Anisal-dimetil-dinitro-fenilidrazone.

CH_3
NH . N : CHC_6H_4OCH$_3$
O_2N NO_2
CH_3

Si ottiene come il benzalderivato sotto forma di una massa giallo-dorata. pochissimo solubile in alcool. Cristallizza dall'acetone in aghi sottili che fondono a 224° con decomposizione.

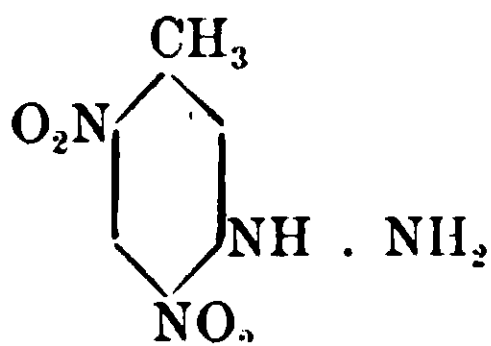
All'analisi:

Gr. 0,0508 di sostanza: cc. 7,45 di N (t = 24°,5, H = 735 mm.).

Calcolato per $C_{16}H_{16}O_5N_4$: N % 16,30.

Trovato: N % 16,34.

Con la potassa dà una una intensa colorazione rosso-carminio·

Metil-dinitro-fenilidrazina.

Gr. 2,27 di γ-trinitrololuene si disciolgono in 30 cc. di alcool e si trattano con gr. 2 di idrato di idrazina; si ottiene una intensa colorazione rossa, mentre dopo alcuni minuti, dalla soluzione ancora calda, si precipita una sostanza colorata in giallo-rossastro, che cristallizzata dall'alcool, fonde a 194° con decomposizione.

All'analisi:

Gr. 0,1039 di sostanza: cc. 24,4 di N (t = 23°, H = 734,3 mm.).

Calcolato per $C_7H_8O_4N_4$: N % 26,42.

Trovato: N % 26,55.

La sostanza è solubile in alcool, benzene, cloroformio e acetone: la soluzione alcoolica viene colorata intensamente in rosso per l'aggiunta d'un alcali.

Azione dell'idrato d'idrazina sul β-trinitrotoluene.

Gr. 2,27 di β-trinitrotoluene, disciolti in 30 cc. di alcool etilico assoluto, si trattano con gr. 1,5 di idrato di idrazina al 50 %: si ottiene subito una intensa colorazione rosso-oscura, mentre dopo alcuni minuti incomincia a separarsi una sostanza rossastra, che cristallizza dall'alcool in prismi giallo-dorati, che fondono a 150° con decomposizione.

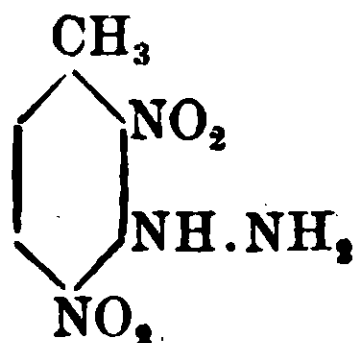
All'analisi:

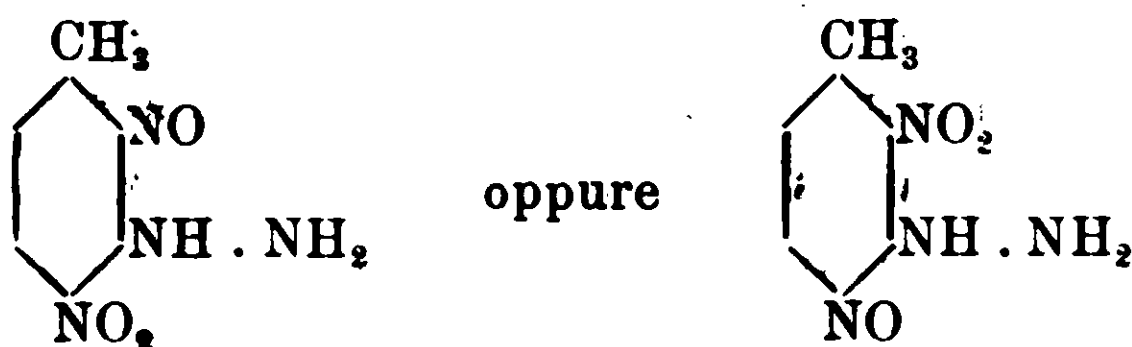
I. - Gr. 0,0696 di sostanza: cc. 17,6 di N (t = 23,°5, H = = 735,6 mm.).

II. - Gr. 0,0895 di sostanza: cc. 23 di N (t = 23°, H = = 732,3 mm.).

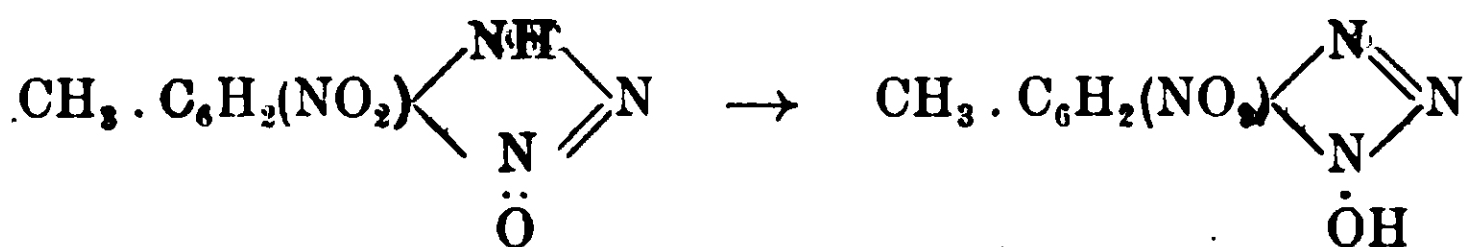
	I	II
Trovato N %	28,31	28,7

Per la metildinitrofenilidrazina seguente:

$$C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NH.NH_2)(NO_2)$$

si calcola il 26,42 % di azoto. I dati analitici ora riportati concordano però per una sostanza della formola:

$$C_6H_2(CH_3)(NO)(NH.NH_2)(NO_2) \quad \text{oppure} \quad C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NH.NH_2)(NO)$$

per la quale si calcola il 28,57 % di N.

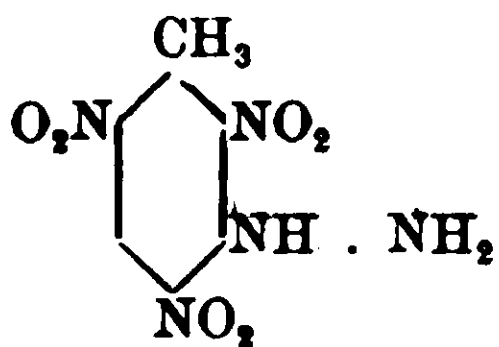
Si potrebbe pensare che nella reazione fra idrato di idrazina e β-trinitrotoluene si formi un composto della formola seguente:

$$CH_3.C_6H_2(NO_2)<\begin{matrix}NH \\ N(\ddot{O})\end{matrix}>N \rightarrow CH_3.C_6H_2(NO_2)<\begin{matrix}N \\ N(OH)\end{matrix}>N$$

per il quale si calcola il 28,9 % di azoto; i risultati analitici ottenuti sarebbero però alquanto inferiori a quelli che si calcolano per la formola precedente. Tuttavia è noto da tempo ([1]) che l'idrato di idrazina, reagendo sopra le polinitrofenilidrazine, dà origine facilmente, come gli idrati alcalini ([2]), alla formazione dei derivati dell'azimidolo.

Pur lasciando per il momento non chiarita la costituzione della sostanza ottenuta per l'azione dell'idrato di idrazina sul β-trinitrotoluene, risulta evidente da quanto è stato esposto in precedenza, che l'idrato di idrazina reagisce sul nitrocomposto, almeno in una prima fase, sostituendo il gruppo nitrico col residuo dell'idrazina.

([1]) Cfr. i lavori di Curtius e collaboratori, citati in precedenza.
([2]) Cfr. Nietzki e Braunschweig: Ber. *27*, 3381 (1894). Zincke: Journ. prakt. Chem. *53*, 340 (1896).

Trinitro-metil-fenilidrazina.

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
O_2N \quad NO_2 \\
\quad\quad\quad NH\,.\,NH_2 \\
NO_2
\end{array}
$$

Per la preparazione di questa sostanza sono partito dall'etere metilico del *m*-cresolo, il quale è stato preparato nel modo seguente: gr. 21,6 di m-cresolo, con punto di ebollizione costante a 197°, si trattano con gr. 10 di idrato sodico disciolti in 70 cc. di acqua; alla soluzione fredda si aggiungono lentamente 24 cc. di solfato dimetilico. Si riscalda a b. m. per circa tre ore, si lascia raffreddare e si estrae l'olio separatosi con etere.

La soluzione eterea, trattata con solfato sodico anidro, lascia, per evaporazione, un residuo che distilla alla pressione di 754 mm. alla temperatura di 173°. Il rendimento è di circa 18 gr. di etere puro.

Nitrazione dell'etere metilico del m-cresolo. — Gr. 10 di etere metilico del m-cresolo si disciolgono in 25 cc. di acido solforico concentrato; la soluzione, colorata in rosso, si lascia sgocciolare lentamente, da un imbuto a rubinetto, sopra 22 cc. di acido nitrico all'85 %. Si ha una reazione piuttosto vivace che va moderata raffreddando con acqua. Dopo aggiunto l'etere si lascia stare alla temperatura ambiente per circa un'ora, indi si versa lentamente il prodotto della reazione in acqua e ghiaccio. Si precipita una sostanza giallognola, che cristallizza dall'alcool etilico in prismi lunghi lucenti che fondono a 94°. Questa sostanza, come ho detto nella Nota X, è identica a quella ottenuta nitrando l'etere metilico del timolo.

Larter [1], senza indicare il metodo di preparazione, attribuisce all'etere metilico del trinitro-m-cresolo il punto di fusione 91°.

La sostanza è solubile nei solventi organici più comuni; per l'azione della luce si colora lentamente in giallo. Si discioglie negli alcali con una intensa colorazione rosso-oscura.

[1] Chem. News, *84*, 23 (1901).

Preparazione della 2-4-6-trinitro-5-metilfenilidrazina. — Gr. 5 di etere metilico del trinitro-m-cresolo, disciolti in 50 cc. di alcool etilico, si trattano con gr. 2 di idrato di idrazina disciolti in 20 cc. di alcool; la soluzione assume subito una colorazione oscura e dopo alcuni minuti si separa una massa cristallina rossastra, che cristallizza dall'alcool etilico in lamelle lucenti giallo-dorate, che fondono a 176^0 con sviluppo gassoso.

All'analisi:

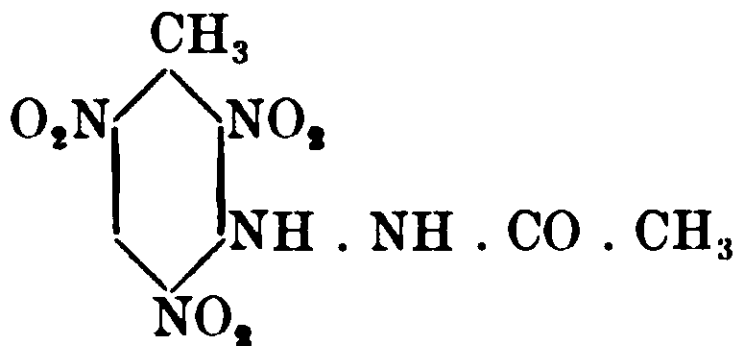
Gr. 0,1084 di sostanza: cc. 27,2 di N (t = 24^0, H = 735,9 mm.).

Calcolato per $C_7H_7O_6N_5$ N $^0/_0$: 27,23.

Trovato N $^0/_0$: 27,56.

La sostanza è solubile in alcool, acetone, benzene e cloroformio: poco solubile in ligroina. Si scioglie negli alcali con una colorazione rosso-bruna.

β-acetil-trinitro-metil-fenilidrazina.

```
        CH3
   O2N/ \NO2
     |   |
     |   |NH . NH . CO . CH3
      \ /
      NO2
```

Si ottiene riscaldando l'idrazina con acido acetico glaciale: cristallizza in prismi grossi, colorati in giallo che fondono a 136^0 in un olio pesante.

All'analisi:

Gr. 0,1017 di sostanza: cc. 21,7 di N (t = 23^0, H = 726,9 mm.).

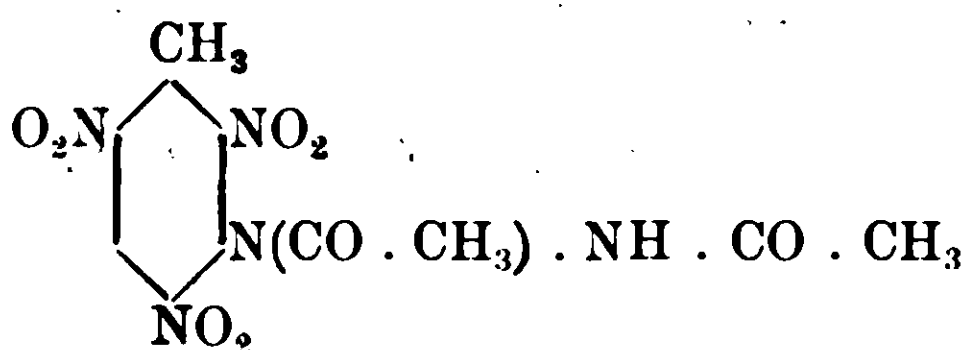
Calcolato per $C_9H_9O_7N_5$ N $^0/_0$: 23,43.

Trovato N $^0/_0$: 23,65.

La sostanza è solubile in alcool, benzene, cloroformio. acetone; poco solubile a caldo in etere di petrolio.

Con gli alcali in soluzione alcoolica assume una colorazione rossa.

α-β-diacetil-trinitro-metil-fenilidrazina.

$$C_6(CH_3)(NO_2)_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$$

Gr. 3 di trinitro-metil-fenilidrazina si fanno bollire per alcuni minuti con cc. 7 di anidride acetica; per raffreddamento si separa una massa giallastra che cristallizza dall'alcool etilico in lamelle madraperlacee fusibili a 216° con decomposizione:

All'analisi:

I. - Gr. 0,0995 di sostanza: cc. 18,4 di N (t = 23°, H = 728,6 mm.).

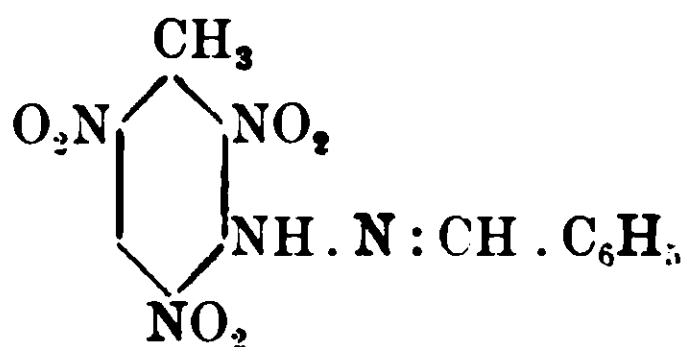
II. - Gr. 0,1004 di sostanza: cc. 18,6 di N (t = 24°, H = 726,9 mm.).

Calcolato per $C_{11}H_{11}O_8N_5$ N %: 20,53.

Trovato: N % I. 20,54; II. 20,46.

La sostanza è solubile in alcool, benzene, cloroformio e acetone; con gli alcali, in soluzione alcoolica, dà una colorazione rosso-oscura.

Benzal-trinitro-metil-fenilidrazone.

$$C_6(CH_3)(NO_2)_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$$

Si ottiene facendo bollire quantità equimolecolari di trinitro-metil-fenilidrazina ed aldeide benzoica disciolte in alcool etilico; per raffreddamento si separa una massa abbondante, colorata in giallo-rossastro, che cristallizza dal benzene in piccoli prismi giallo-rossastri fusibili a 249-250° con decomposizione.

All'analisi:

Gr. 0,0996 di sostanza: cc. 17,5 di N (t = 22°, H = 729,9 mm.).

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_6N_5$: N % 20,29.

Trovato: N % 19,62.

La sostanza è poco solubile in benzene, alcool ed etere. Si discioglie negli alcali con una intensa colorazione rosso-mattone. Brucia con difficoltà, lasciando un forte residuo carbonioso.

Sassari. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Calore di ionizzazione e costituzione chimica.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ.

Con l'equazione di van't Hoff

$$\frac{d \log K'}{d T} = - \frac{Q}{RT^2}$$

Arrhenius (1), com'è noto, ha calcolato il calore di ionizzazione q degli elettroliti deboli. Determinando col metodo della conducibilità elettrica il valore della costante di ionizzazione K dell'elettrolita, fra due temperature vicine T_1 e T_2, nell'ipotesi che fra questo intervallo di temperatura il valore q si mantenga costante, l'equazione di van't Hoff dà per integrazione:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

da cui si calcola facilmente il calore di ionizzazione q.

Alcuni autori si sono occupati del problema dal lato sperimentale; e poichè altri per interpretare alcune anomalie hanno cercato delle relazioni fra la costitutuzione chimica dell'elettrolita ed il calore di ionizzazione solamente in base ad un numero abbastanza esiguo di determinazioni, avevo creduto interessante qualche anno fa di estendere tali ricerche al maggior numero possibile di elettroliti (2). Lo studio, come ho allora fatto osservare, si rendeva tanto più interessante, in quanto che ad esso si riannodano le due teorie di Iones sull'idratazione degli ioni e delle molecole e di Hantzsch sull'isomeria di ionizzazione.

Se si dà uno sguardo ai lavori fin'ora pubblicati, risulta che gli elettroliti deboli hanno un calore di ionizzazione ehe oscilla intorno al valore medio di 500 calorie. Fanno eccezione gli amminoacidi od

(1) Zeits phys. Chem. *4*, 96; 1889 e *9*, 339: 1892.
(2) Gazz. Chim. Ital. *46*, I; 398; 1916.

elettroliti anfoteri, la nitrourea, il nitrometano ecc., i pseudoacidi e poi l'acido azotidrico, il tetrazolo e derivati, gli acidi: cianurico, ipofosforoso, fluoridrico, l'acqua e pochi altri ancora, i quali tutti mostrano un'elevato calore di dissociazione. Tali anomalie si è cercato di mettere in relazione con la costituzione chimica dell'elettrolita; e mentre così Baur (¹) ha creduto di trovare nelle sue ricerche un nuovo mezzo d'indagine fisico-chimica che permette di stabilire se in un elettrolita l'idrogeno è legato all'atomo di azoto piuttosto che all'ossigeno, Hantzsch si servì del metodo per diagnosticare in soluzione la presenza di un pseudo-acido, laddove Iones trovò nelle anomalie sopra citate un appoggio alla sua teoria degli idrati. Non c'è chi non veda quanto siano erronee tali interpretazioni cui si ricorre, caso per caso, a seconda la natura dell'elettrolita, per spiegare ad ogni costo l'alto calore di dissoeiazione della sostanza.

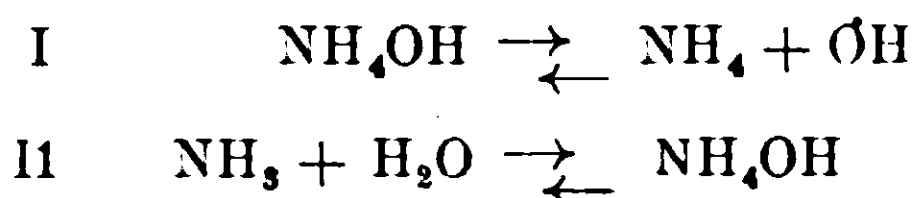
Così per l'acqua e per l'aeido fluoridrico si è invocata l'ipotesi di un fenomeno di depolimerizzazione (²), il cui effetto termico si aggiunge al valore q; così per l'acido cianidrico e per altri elettroliti, per i quali è possibile in soluzione l'esistenza di due o più forme desmotrope, si è pensato ad una transposizione atomica, la cui tonalità termica compare pure come calore di ionizzazione; e là, ove nessuna ipotesi chimica si presentava facile, si è dovuto ricorrere ad un'azione fra solvente e soluto: all'idratazione o degli ioni o delle molecole.

Se si considera il problema dal lato degli equilibri chimici risulta facilmente che il calore di ionizzazione che noi calcoliamo dalla costante di dissociazione, dipende dalle altre costanti degli equilibri che esistono in soluzione e dalle tonalità termiche degli equilibri stessi: talchè la grandezza del calore di ionizzazione di una sostanza non ci può servire come mezzo d'indagine fisico-chimica per la ricerca di mutamenti intramolecolari dell'elettrolita in soluzione o di trasformazioni di altra natura. È bensì vero (³) che se un fenomeno

(¹) Zeits. phys. Chem. *23*, 499; 1897.
(²) Abegg. Sammlung Chem. techn. Vortäge vol. 8. 1903.
(³) Oliveri l. c.

secondario accompagna in soluzione quello della dissociazione ionica, l'effetto termico di esso si somma algebricamente al vero calore di ionizzazione; però la grandezza q che noi calcoliamo con la formula di Arrhenius come calore di ionizzazione, può assumere dei valori molto piccoli, pur essendo ad esso legato l'effetto termico di un altro processo. — A dimostrare quanto ho detto, estendiamo ad uno qualunque dei casi sopra menzionati, le considerazioni teoriche che il Lunden [1] ha fatto sull'ammoniaca, per la quale egli ammette in soluzione i seguenti equilibri:

$$\text{I} \qquad NH_4OH \rightleftarrows NH_4 + OH$$

$$\text{II} \qquad NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

e dimostra che la quantità di calore q calcolata con la formula di Arrhenius dipende dal vero calore di ionizzazione della reazione I, dal calore d'idratazione e dal valore della costante dell'equilibrio II.

Consideriamo ora il caso, per es., di un pseudo-acido e siano p_1 e p_2 le concentrazioni delle due forme, r_1 ed r_2 quella degli ioni corrispondenti ed h la concentrazione dell'ione idrogeno. Secondo Kauffmann [2] esistono le seguenti relazioni:

$$1. \quad p_2 = \alpha p_1$$
$$2. \quad r_2 = \beta r_1$$
$$3. \quad r_1 h = K_1 p_1$$
$$4. \quad r_2 h = K_2 p_2$$

ove α, β, K_1 e K_2 rappresentano le costanti d'equilibrio. La costante che si ricava dalle misure della conducibilità elettrica è data dal rapporto:

$$5 \qquad K = \frac{h(r_1 + r_2)}{p_1 - p_2}$$

Da quest'ultima eguaglianza e dalle prime tre precedenti si ottiene il valore di K in funzione di K_1 α e β:

$$6 \qquad K = K_1 \frac{1 + \beta}{1 + \alpha}$$

(1) l. c.
(2) Zeits. phys. Chem. *47*. 618; 1904.

dalla 6 prendendo i logaritmi e derivando rispetto a T si ha:

$$7 \qquad \frac{d \log K}{d T} = \frac{d \log K_1}{d T} + \frac{d \log (1 + \beta)}{d T} - \frac{d \log (1 + \alpha)}{d T}$$

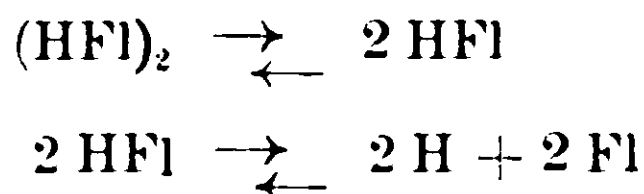
Se chiamiamo ora con q, q_1, q_2, q_3 gli effetti termici delle reazioni 5, 1, 2 e 3 si ricava dalla 7 per l'equazione di van't Hoff:

$$q = q_1 + q_2 \frac{\beta}{1 + \beta} + q_3 \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

Il valore quindi di q, calcolato come calore di ionizzazione dalle misure di conducibilità elettrica, è la somma algebrica degli effetti termici delle reazioni indicate, i cui valori dipendono alla loro volta dalle costanti di equilibrio delle reazioni 1 e 2.

Anche per un fenomeno di depolimerizzazione si può sempre dimostrare che al calore di ionizzazione calcolato come sopra, sono legate le tonalità termiche degli equilibri eventualmente esistenti in soluzione. Nel caso dell'acido fluoridrico, se ammettiamo, come vogliono alcuni chimici, che la molecola è dimera, si debbono considerare i seguenti equilibri:

$$(HFl)_2 \rightleftarrows 2\,HFl$$

$$2\,HFl \rightleftarrows 2\,H + 2\,Fl$$

Chiamando con a, b, c le concentrazioni rispettive dell'acido fluoridrico bi... e... monomolecolare e degli ioni corrispondenti, si ha:

$$1. \quad Ka = b$$

$$2. \quad H_1 b = c_2$$

Ponendo ora:

$$3. \quad K_2 = \frac{c_2}{a + b}$$

per la 1. e per la 2. si ottiene

$$4. \quad K_2 = \frac{K_1}{1 + K_1}$$

dalla quale, facendo i logaritmi, derivando rispetto a T e sostituendo per l'equazione di van't Hoff, gli effetti termici q, q_1 e q_2 delle prime tre reazioni, si perviene all'eguaglianza:

$$q = q_1 + q_2 \left(1 - \frac{1 + K_1}{K_1}\right)$$

la quale è identica, ma ha un significato diverso, con quella trovata da Lunden per il caso dell'ammoniaca.

Palermo. — Istituto Chimico della R. Università.

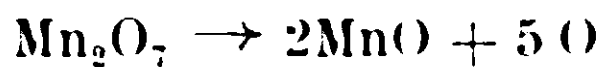
Finosali del manganese trivalente.

Nota di I. BELLUCCI.

In una recente Nota [1] ho posto in rilievo come la determinazione ossidimetrica dell'acido nitroso col permanganato, la quale, con le norme indicate da Lunge, si svolge comunemente in base all'equazione:

$$2MnO'_4 + 5NO'_2 + 6H^{\cdot} = 2Mn^{\cdot\cdot} + 5NO'_3 + 3H_2O$$

ossia secondo il passaggio:

$$Mn_2O_7 \rightarrow 2MnO + 5O$$

quando avvenga in presenza di una forte concentrazione di fluoroioni proceda invece in base all'altra equazione:

$$2MnO'_4 + 4NO'_2 + 8H^{\cdot} = 2Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4NO'_3 + 4H_2O$$

ossia secondo il passaggio:

$$Mn_2O_7 \rightarrow Mn_2O_3 + 4O.$$

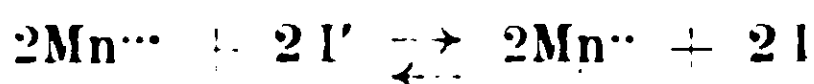
[1] Gazz. Chim. Ital., *49*. 1, 209, (1919).

La presenza dei fluoroioni fa cioè arrestare eccezionalmente la discesa del grado di ossidazione del manganese alla forma trivalente in causa della elevata tendenza che ha il manganese stesso a stabilizzarsi in un fluosale complesso nel quale esso funziona per l'appunto da trivalente, fluosale che nelle condizioni di elevata diluizione in cui si svolge il dosaggio in questione non può separarsi allo stato solido.

Questa anomalia, come ho ricordato nella citata Nota, va posta a lato di un'altra precedentemente osservata da Müller e Kopp (1) riguardante il dosaggio del manganese-manganoso col metodo Volhard. Anche in quest'ultimo caso i fluoro-ioni disturbano l'andamento comune di tale dosaggio, provocando per la stessa ragione la fermata del manganese alla forma trivalente, fermata che può essere così esatta, come hanno provato Metzger e Marrs (2) da costituire, quale variante del processo Volhard, un esatto dosaggio ossidimetrico del manganese in presenza di fluoro-ioni, giusta l'equazione:

$$MnO'_4 + 8H^{\cdot} + 4Mn^{\cdot\cdot} = 5Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O.$$

Appare adunque, sia nel dosaggio Volhard del manganese-manganoso, sia in quello Lunge dell'acido nitroso, che l'azione ossidativa del permanganato viene deviata dal suo andamento comune a causa della tendenza che ha il manganese a formare un fluosale complesso del tipo MnX_3. Tale tendenza è in realtà così elevata che financo la reazione:

$$2Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 2I' \rightleftarrows 2Mn^{\cdot\cdot} + 2I$$

può, per quanto in piccolo grado, procedere da destra verso sinistra se per aggiunta di fluoro-joni si rende possibile la formazione di un fluosale complesso del manganese trivalente, riducendo così molto piccola la concentrazione del termine $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$. Skrabal (3) ha difatti provato che se ad una soluzione di solfato manganoso si aggiunge una piccola quantità di soluzione di iodio e salda d'amido, il colore bleù scompare lentamente (più rapidamente alla luce solare diretta) quando

(1) Zeitschr. f. anorgan., *68*. 160 (1910).
(2) C. B, 1911, II. 161.
(3) Zeitschr. f. anorgan. Chem.. *42*. 68 (1904). Vedasi anche in proposito il magistrale articolo sul « Manganese » pubblicato dal prof. Miolati nel Trattato dell'Abegg (voi. IV, 2, 787).

alla soluzione stessa si aggiunge del fluoruro di ammonio, insieme ad un po' di acido fluoridrico ([1]). Il che dimostra dal punto di vista analitico che anche la comune determinazione iodometrica di una soluzione di permanganato può essere disturbata dalla presenza di fluoro-ioni, seppure in grado praticamente trascurabile (nel corso di alcune ore scompare una quantità di iodio corrispondente ad 1 cc. di soluzione $N/_{10}$).

I fluoro-ioni possono giungere adunque ad alterare estesamente le ossidimetrie compiute col permanganato, il che appare tanto più singolare se si ricorda che l'acido fluoridrico da solo non viene in alcun caso menomamente alterato ossia ossidato dal permanganato.

Come corollario dell'interpretazione da me data all'anomalia riguardante il dosaggio ossidimetrico dell'acido nitroso, interpretazione basata su prove di pura indole analitica, appariva opportuno di isolare allo stato solido il fluosale del manganese trivalente, alla cui formazione è per l'appunto da attribuirsi l'anomalia in questione.

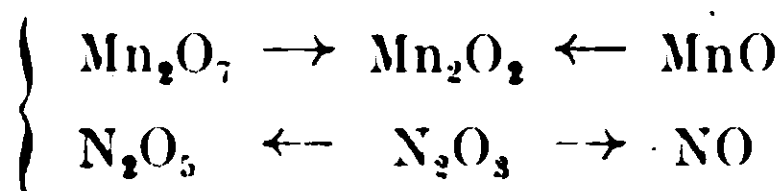
Facendo reagire l'acido nitroso sul permanganato potassico in presenza di acido fluoridrico, in condizioni opportune di concentrazione, ho potuto difatti isolare il fluosale $MnFl_5K_2 \cdot H_2O$ appartenente all'unico tipo di fluosali $MnFl_5Me^I_2$ finora conosciuto per il manganese trivalente. Ho potuto inoltre preparare il medesimo fluosale ossidando, sempre in presenza di acido fluoridrico un sale manganoso con lo stesso acido nitroso. Vale a dire partendo dai gradi estremi di ossidazione del manganese, in presenza di acido fluoridrico, l'acido nitroso, ora riducendo, ora ossidando, fa convergere in entrambi i casi la reazione al tipo MnX_3:

$$Mn_2O_7 \xrightarrow{HNO_2} Mn_2O_3 \xleftarrow{HNO_2} MnO.$$

In puro senso schematico le due preparazioni ora ricordate, svolgentesi in ambiente fluoridrico, nelle quali un composto dell'azoto trivalente (N_2O_3) si trasforma per generare un composto del man-

([1]) Il color bleù torna a comparire se si acidifica con acido solforico, con che si provoca la formazione di molecole HFl indissociate (essendo quest'acido poco dissociato) e si sottraggono in tal modo degli anioni Fl' necessari in soluzione per l'esistenza del fluosale complesso.

ganese trivalente (Mn_2O_3) possono quindi cumulativamente così rappresentarsi:

$$\begin{cases} Mn_2O_7 \rightarrow Mn_2O_3 \leftarrow MnO \\ N_2O_5 \leftarrow N_2O_3 \rightarrow NO \end{cases}$$

I. *Preparazione del fluosale* $MnFl_5K_2$, H_2O *per riduzione del permanganato con acido nitroso.* — Ad una soluzione, satura a temperatura ordinaria, di permanganato potassico in acido fluoridrico (al 40 %), entro capsula di platino (esternamente raffreddata con acqua) si aggiunge a poco a poco ed a piccole porzioni del nitrito potassico solido. Si seguita in tale aggiunta, agitando con una spatola e curando che la temperatura non si elevi, finchè la soluzione perdendo il suo colorito violetto intenso dà origine ad un abbondante formazione del fluosale $MnFl_5K_2$, H_2O come precipitato color rosa, in forma di poltiglia fluida [1]. Si lava quest'ultima per decantazione, almeno per un paio di volte, con acqua fluoridrica (1 p. di acido concentrato e 3 p. di acqua), rimuovendo accuratamente; si raccoglie poi su filtro di carta alla pompa, lavandola ancora con acqua fluoridrica e quindi con alcool (durante questi lavaggi d'altronde indispensabili una parte dei precipitato passa in soluzione). Si secca prima su carta e poi sopra acido solforico. Ho eseguito in tal modo numerose preparazioni del fluosale $MnFl_5K_2$, H_2O, di cui controllavo la purezza con determinazioni iodometriche del fluoro attivo. Se i lavaggi del prodotto greggio sono accuratamente eseguiti si ottiene costantemente un fluosale puro. Conservato secco, alla luce, entro pesafiltri subisce nelle parti a contatto del vetro una leggera alterazione: si imbrunisce ed il vetro stesso diviene leggermente opaco, ciò che accenna ad una piccola eliminazione di fluoro [2].

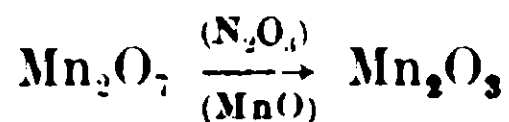
[1] Teoricamente per tale riduzione, secondo lo schema

$$Mn_2O_7 + 2N_2O_3 = Mn_2O_3 + 2N_2O_5,$$

occorrerebbe un peso di nitrito potassico poco superiore a quello del permanganato impiegato. Un eccesso anche notevole di nitrito non danneggia il fluosale che vuol prepararsi, dato che questo, come sopra è stato indicato, si genera anche secondo lo schema $2MnO + N_2O_3 = Mn_2O_3 + 2NO$.

[2] Il fluosale $MnFl_5K_2$, H_2O è pertanto molto resistente all'azione del calore: occorre scaldare sopra i 100° per allontanarne l'acqua. Christensen (Journ.

L'azione riducente esplicata in tal caso dall'acido nitroso è da porsi in confronto con quella che, sempre in ambiente fluoridrico, può effettuare un sale manganoso:

$$Mn_2O_7 \xrightarrow[(MnO)]{(N_2O_3)} Mn_2O_3$$

il quale ultimo, come hanno provato Müller e Kopp (loc. cit.) porta parimenti e con ottimo rendimento ad ottenere lo stesso fluosale roseo del manganese trivalente.

In tali processi di riduzione si passa direttamente dal grado di ossidazione eptavalente Mn_2O_7 a quello trivalente Mn_2O_3, sorpassando quello tetravalente MnO_2 riguardo al quale si conoscono pure dei bellissimi fluosali gialli del tipo $MnFl_6K_2$. La ragione di ciò sta nel fatto che questi ultimi fluosali sono molto meno stabili di quelli rosei del tipo $MnFl_5K_2$, tanto che la loro preparazione, intorno alla quale ho avuto altra volta occasione di intrattenermi ([1]), è relativamente ben più delicata. In accordo con ciò sta il fatto che mentre l'ossido Mn_2O_3 si scioglie facilmente nell'acido fluoridrico, l'ossido MnO_2 vi si scioglie pochissimo o nulla ([2]).

Certamente anche altri riducenti potranno funzionare verso il permanganato in soluzione fluoridrica a somiglianza dell'acido nitroso e dei sali manganosi, provocando cioè la fermata al tipo MnX_3 con produzione dei relativi fluosali rossi. Tale fermata non ha in sè nulla di eccezionale; rientra fra i moltissimi casi conosciuti in cui la formazione di un composto complesso provoca l'arresto ad un grado di ossidazione di natura labile, come è quello MnX_3. Così mentre lo stesso permanganato trattato nel modo comune con acido cloridrico degrada dal tipo MnX_7 a quello MnX_2, quando venga in-

---

f. prakt. Chem. [2] *35*, 67, 169, 1889) che ha studiato estesamente questi composti fluorurati del manganese, per il dosaggio dell'acqua ha dovuto riscaldare il detto fluosale mescolato con ossido di piombo, in corrente di aria secca, e raccogliere il vapor d'acqua in tubo a cloruro di calcio. Questa resistenza all'eliminazione dell'acqua potrebbe condurre ad una formola coordinativa $[MnFl_5(H_2O)]K_2$, secondo il tipo di un acquo-sale. Stà di fatto però che i corrispondenti sali di sodio e di ammonio sono anidri.

(1) Gazz. Chim. Ital., *44*, 566 (1914).

(2) Christensen (loc. cit.); Weinland e Lauenstein, Zeit. f. anorgan. Chem. *20*, 40 (1889).

vece sottoposto all'azione dell'acido cloridrico a bassa temperatura (in presenza di cloruro potassico) dà origine al clorosale $MnCl_6K_2$ fermandosi cioè al tipo MnX_4 [1].

Nel caso da me preso in esame è l'anione fluoridrico, di per sè molto inclinato a dare sali indissociati o complessi con cationi trivalenti (basti ricordare la criolite e fluosali analoghi) che dà col manganese trivalente composti molecolari, ossia fluosali relativamente stabili, certo fra i più stabili della forma di ossidazione MnX_3 [2].

II. *Preparazione del fluosale* $MnFl_5K_2, H_2O$ *per ossidazione di un sale manganoso con acido nitroso.* — Fra i numerosi agenti capaci di ossidare in soluzione i sali manganosi figura anche l'acido nitroso.

Con una recente comunicazione W. Prandtl [3] ha reso noto che il manganese bivalente può soluzione in acquosa essere facilmente ossidato a trivalente ed essere poi riconosciuto nel miglior modo come ossalato manganico intensamente colorato in rosso ciliegia. La brevissima nota di questo A. si limita a considerare che con tale colorazione possono riconoscersi quantità anche piccolissime di manganese, pure in presenza di ferro, ma non accenna a separazione di composti del manganese trivalente [4].

(1) Weinland e Denkelacker, Zeit. f. anorgan. Chem. *60*. 173 (1908).

(2) In parallelo con l'azione che esercita l'acido nitroso sul permanganato in soluzione fluoridrica, ho voluto sperimentare come si comportasse lo stesso acido nitroso sopra il bicromato potassico, parimenti in soluzione fluoridrica. Una soluzione fluoridrica di bicromato potassico, addizionata a temperatura ordinaria con nitrito potassico solido, a piccole porzioni, dà origine subito e con ottimo rendimento ad un bellissimo precipitato polveroso, verde brillante, mentre la soluzione perde a poco a poco il colorito rosso-arancio. Raccolto tale precipitato, lavato con acqua fluoridrica, seccato prima all'aria, poi su cloruro di calcio, ha dato all'analisi risultati concordanti con la formola del noto fluosale $CrFl_5K_2, H_2O$. già preparato da Christensen (Journ. f. prakt. [2], *35*, 163 (1887), sciogliendo l'idrato cromico in acido fluoridrico contenente fluoruro potassico.

Per azione dell'acido nitroso sulle soluzioni fluoridriche di permanganato o di bicromato prendono quindi origine rispettivamente i fluosali del tutto analoghi:

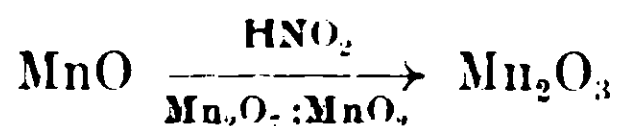
$$MnFl_5K_2, H_2O \qquad CrFl_5K_2, H_2O.$$

(3) Berichte, *49*, 1613 (1916).

(4) Anche per ossidazione anodica del solfato manganoso in presenza di acido fluoridrico prende origine il fluosale $MnFl_5K_2, H_2O$ (Müller e Kopp, loc. cit.; Elbs Zeit. f. Elektr. 7. 260).

Per ottenere il fluosale $MnFl_5K_2$, H_2O ho disciolto una certa quantità di carbonato manganoso e floruro potassico (pesi eguali) in un piccolo eccesso di acido fluoridrico concentrato. In tale soluzione fluoridrica (non reca alcun inconveniente se vi è precipitato un po' di $MnFl_2$, microcristallino, rosa pallido), raffreddata come nel caso precedente, si aggiunge a poco a poco ed agitando con spatola, del nitrito potassico in piccoli pezzetti fino a che più non si svolgono vapori nitrosi. Si ottiene in tal modo una specie di poltiglia fluida, di colore roseo, che sottoposta come sopra a lavaggi con acqua fluoridrica e quindi seccata su acido solforico ha dato ai saggi iodometrici una percentuale di fluoro attivo cerrispondente alla formola $MnFl_5K_2$, H_2O.

L'ossidazione compiuta dall'acido nitroso sui sali manganosi in soluzione fluoridrica va posta in confronto con quella esplicata in identiche condizioni dal permanganato o dall'ossido MnO_2 [1]:

$$MnO \xrightarrow[Mn_2O_7 : MnO_2]{HNO_2} Mn_2O_3$$

e fa perciò supporre che anche altri agenti potranno in identiche condizioni realizzare lo stesso processo ossidativo $MnO \rightarrow Mn_2O_3$.

Prendendo le mosse dalla su esposta doppia azione che esercita l'acido nitroso, sempre in ambiente acido, verso i composti del manganese, mi intratterrò in una prossima Nota, con un esteso raffronto, sul comportamento generale dell'acido stesso quale agente ossidante e riducente.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

[1] Müller e Kopp, loc. cit.

I sali complessi interni in analitica quantitativa.

Nota I. di I. BELLUCCI e A. CHIUCINI.

Dalle prime ricerche apparse nel 1901 per opera di Werner (1) e nel 1904 da parte di Ley (2) e di Bruni (3), attraverso una serie successiva di lavori compiuti specialmente da Ley, Werner, Tschugaeff, K. A. Hofmann e molto recentemente da Baudisch, grande è divenuta l'estensione e l'importanza oggidì assunta dai cosìdetti «sali metallici complessi interni». Formano questi difatti uno dei più interessanti e caratteristici capitoli (4) della ormai sconfinata famiglia dei composti metallici complessi e tale da lasciare ancora adito ad un'amplissima serie di future ricerche.

Nè i sali complessi interni si mantengono, come invece la massima parte degli altri complessi metallici, nell'ambito di un interesse puramente scientifico, ma parecchi di essi sembrano assumere altissima importanza nella formazione di prodotti naturali, in taluni processi fisiologici (5), ed entrano in gioco in applicazioni pratiche di grande interesse, sia nella chimica tintoria (6) che in quella analitica.

Riguardo a quest'ultima possono difatti taluni di essi venire utilizzati o per il loro colore generalmente accentuato e caratteristico, onde si prestano a riconoscimenti qualitativi od anche a dosaggi colorimetrici, ovvero per la loro debolissima solubilità in acqua onde soddisfano a nette separazioni ponderali. Dall'antica notissima reazione colorata del biureto coi sali ramici alla moderna determinazione del nichel con la dimetilgliossima, si offre tutta un'ampia letteratura circa l'impiego dei sali complessi interni in analitica, che merita di essere sintetiz-

(1) Ber. *34*. 2584.
(2) Zeit. f. Elektroc. *10*, 954.
(3) Rend. Acc. Lincei (5) *13*. II, 26.
(4) Werner, Neuere Anschauungeu, 1913, p. 237.
(5) Willstätter u. Stoll, Untersuch. über Chlorophyll, Verl, Spinger, 1913. Baudisch, Ber. *49*. 177 (1916); Baudisch, Die Naturwissenschaften *5*. 289, Hamburg, 1917.
(6) Werner, Neuere Ansch. 1913, p. 247; Pfeiffer. Ann. *398*. 137; Baudisch. Ber. *50*. 330 (1917), Zeit. f. angew. *30*. 133 (1917).

zata ed insieme connessa per sottoporla poi a quelle deduzioni ed a quei necessari raffronti che non è permesso agevolmente di trarre se la letteratura stessa permane, come è attualmente, frammentata nei vari periodici di chimica. Si aggiunga a ciò che la maggior parte dei trattati moderni di chimica analitica ha preso solo timidamente in esame la comparsa di questi nuovi agenti quantitativi ed in generale riporta a tale riguardo soltanto qualche caso scelto fra quelli più classici, non dando affatto indicazioni sulla maggiore o minore opportunità del loro impiego di fronte agli antichi metodi.

Scopo della presente Nota è per l'appunto di raccogliere sinteticamente e raffrontare insieme le notizie che si hanno sui principali reattivi finora usati in analitica, con relativa formazione di sali complessi interni, limitando tale disamina alla branca quantitativa ove questi ultimi hanno assunto un'importanza ben maggiore che in quella qualitativa. Potranno così dal nostro riassunto risaltare anche le lacune che si hanno nell'uso dei reattivi già noti, nonchè l'indicazione per nuove ricerche dirette a trovarne altri adatti parimenti a scopi quantitativi.

I reattivi che servono alla precipitazione dei sali complessi interni, utilizzabili dal lato quantitativo, sono tutti rappresentati, come preciseremo più oltre, da svariate sostanze organiche, capaci naturalmente di collegare da sole il metallo tanto con valenze laterali che principali.

Sono in special modo i metalli: nichel, rame, cobalto e ferro che dànno origine coi diversi reattivi a complessi interni insolubili, appropriati per scopi quantitativi; ne formano tuttavia anche altri elementi, di natura meno metallica, quali il titanio, zirconio e vanadio.

L'utilizzazione di tali complessi è riserbata non già al dosaggio di elementi isolati, per cui logicamente ricorrono gli antichi metodi analitici, ma sebbene alle separazioni quantitative fra vari elementi, nei quali casi, come vedremo più oltre, si raggiungono talora con essi dei vantaggi veramente notevoli.

L'impiego dei sali complessi interni offre il vantaggio precipuo di ridurre le operazioni analitiche ad un'unica precipitazione, (effettuabile quasi sempre in presenza di una debole acidità minerale), ed alla successiva filtrazione, lavaggi, incenerimento. In realtà tale

rapidità di esecuzione trova in molti casi la sua rivale in quella raggiungibile dai corrispondenti metodi volumetrici, i quali presuppongono però la preparazione ed il controllo di liquidi titolati, operazione certamente un po' più gravosa di quella consistente nello sciogliere estemporaneamente un dato reattivo organico.

Può avvenire talora che l'analista si lasci attrarre dalla maggiore comodità di esecuzione e, passando sopra al costo non sempre indifferente del reattivo, ricorra alla precipitazione del sale complesso interno, anche quando non se ne presenti proprio la necessità. Contribuisce a ciò il desiderio, in generale, delle novità ed in alcuni casi anche l'aspetto ed il colore bellissimo, smagliante, che offrono taluni sali complessi interni (es.: la nichelgliossimina). Ad illustrare ciò valga, anche per altri casi consimili, l'esempio relativo alla separazione del ferro dall'alluminio, per la quale taluni moderni trattati di analitica, a lato dei notissimi antichi metodi, ne riportano anche uno basato sulla precipitazione del ferro allo stato di complesso interno insolubile, senza accennare affatto se quest'ultimo debba o no avere la preferenza sui primi. Nel caso speciale, determinata in una porzione aliquota della soluzione in esame la somma $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, si può in un'altra dosare il ferro volumetricamente ovvero precipitandolo allo stato di complesso interno, mediante un reattivo che lasci l'alluminio in soluzione. Sono due vie che portano entrambe con rapidità a risultati molto esatti. Orbene, se il chimico si trova dinanzi ad una separazione isolata, diremo così sporadica, nè ha pronte le necessarie soluzioni titolate, potrà, per ragioni di comodità, preferire la precipitazione del ferro come complesso interno, ma se egli deve compiere ripetutamente ed in via sistematica parecchie di tali separazioni sarebbe del tutto inopportuno, anche dal lato economico, l'abbandono dell'antico metodo ossidimetrico. La determinazione ponderale del ferro sotto forma di sale complesso, che in altre separazioni vedremo invece essere di grande e reale vantaggio, potrebbe nell'esempio considerato servire tutto al più come controllo saltuario del metodo volumetrico.

Se in taluni casi i sali complessi interni possono adunque ricevere dalla pratica analitica un impiego inopportuno, superfluo, permangono però numerosi e talora veramente rilevanti i vantaggi che essi apportano in molte separazioni.

Tali vantaggi si raggiungono specialmente in quelle rapidissime e di grande esattezza che possono effettuarsi fra elementi aventi rispettivamente un solo grado di ossidazione (es: zirconio dall'alluminio) per le quali viene naturalmente a mancare l'ausilio dei comuni processi ossidimetrici di tanta utilità nelle separazioni a cui partecipano invece elementi ricchi di più gradi di ossidazione (quali il cromo, manganese, ecc.).

Dalle belle ed estese ricerche che ha recentemente iniziato Baudisch, può già dedursi che l'impiego dei complessi interni apporterà in seguito grandi vantaggi nel campo delle terre rare, ove per l'appunto l'omogeneità del grado di ossidazione e la grande coincidenza delle reazioni analitiche rendono al più alto grado difficili le separazioni quantitative, e quindi anche le relative purificazioni, fra i vari elementi che vi appartengono [1].

Essendo finora casuale la facoltà dei metalli di formare complessi interni insolubili ed avendosi a tal riguardo la possibilità di sperimentare ancora un numero rilevantissimo di reattivi organici, già noti o di possibile preparazione, è molto probabile che le ricerche future daranno in questo indirizzo dei risultati di massimo interesse, irradiando una grande e mai sperata semplicità di metodi in quelle regioni dell'analitica ove regnano attualmente forti od insormontate difficoltà.

Sono quattro le sostanze organiche che hanno fino ad oggi ricevuto in quantitativa un maggiore impiego, con relativa formazione di sali complessi interni, insolubili, adatti a dosaggi ponderali. Secondo l'ordine cronologico della loro comparsa in analitica, esse sono:

I.	α-nitroso β-naftolo	1885	Ilinski e Knorre
II.	dimetilgliossima	1905	Tschugaeff
III.	diciandiamidina	1906	Grossmann
IV.	cupferron	1909	Baudisch

[1] Baudisch, Ber. *48*, 188, 196, 208 (1916); *50*, 327 (1917). La separazione quantitativa fra le terre rare potrà realizzarsi anche approfittando del fatto che taluni dei relativi complessi interni, insolubili in acqua, si sciolgono in solventi organici (alcool, etere, acetone, cloroformio, benzolo, etc.) mentre altri non vi si sciolgono affatto.

In riguardo all'importanza assunta in analitica deve porsi in prima linea la dimetilgliossima, segue il cupferron e quindi il nitrosonaftolo; la diciandiamidina ha ricevuto molto minori applicazioni.

Come vedremo questi reattivi hanno degli impieghi in comune, così ad es: per la separazione del cobalto dal nichel, o viceversa, entrano in concorrenza i tre primi reattivi; sorge quindi la questione della preferenza da darsi all'uno piuttostochè all'altro, anche per ragioni economiche, dato che fra i reattivi suddetti corre una differenza non trascurabile nel prezzo relativo.

Volendo porre in raffronto i quattro reattivi su indicati, relativamente alle loro applicazioni analitiche, conviene subito, suddividerli in due sottogruppi, tenendo precisamente da un lato il nitrosonaftolo ed il cupferron e dall'altro la dimetilgliossima e la diciandiamidina. Difatti, per quanto finora si conosce, i reattivi stessi sono stati utilizzati per la precipitazione quantitativa dei seguenti elementi, indicati a lato di ognuno di essi:

α-nitroso β-naftolo	Fe	Cu	Co	Pd			
cupferron	Fe	Cu	—	—	Ti	Zr	V
dimetilgliossima	Ni	Pd	Au				
diciandiamidina	Ni	—	—				

Da questo prospetto emerge subito che il nitrosonaftolo ed il cupferron hanno in comune la precipitazione del ferro e del rame, la dimetilgliossima e la diciandiamidina quella del nichel, formando due sottogruppi nettamente differenziati.

In questa prima Nota prenderemo in esame i due primi reattivi, anzitutto isolatamente e poi in mutuo raffronto, riserbando ad un'altra ota l'esame degli altri due reattivi specifici del nichel.

I. — α-nitroso-β-naftolo.

$$C_{10}H_6 . (NO) . OH$$

L'α-nitroso-β-naftolo è stato per la prima volta introdotto in analitica da Ilinski e Knorre nel 1885 [1]. Tale reattivo si prepara facil-

[1] Ber. *18*. 699.

mente a partire dall'α-naftolo seguendo le indicazioni di Henriques e Ilinski [1]:

È una sostanza gialla (p. f. 109°,5) che imbrunisce esposta all'aria ed alla luce, pochissimo solubile in acqua bollente, quasi affatto in quella fredda [a temp. ord. 1 p. in 5000 p. di acqua [2]], molto solubile in alcool, etere, acetone, benzolo, ac. acetico. Si scioglie negli idrati alcalini (da tali soluzioni può essere riprecipitata mediante anidride carbonica) dando dei sali di colore verde-giallastro, in laminette di splendore metallico, molto solubili in acqua, che nel miglior modo si preparano trattando il nitroso-naftolo con carbonato potassico, portando a secco e ricristallizzando dall'alcool diluito.

Per le sue applicazioni analitiche l'α-nitroso-β-naftolo viene posto in commercio da varie case di prodotti chimici ad un modesto prezzo, oscillante, prima della guerra, intorno ai 5 franchi per ogni 100 grammi. Il prodotto commerciale si presenta generalmente in pezzi compatti di colore scuro e contiene notevoli impurezze (naftolo libero, isomeri diversi) fino a discendere talora al basso titolo del 75 %. Quello messo in commercio dalla ditta Kalbaum in pezzi bruno-scuri, compatti, si scioglie rapidamente e completamente in acido acetico al 50 %. A tal riguardo Nicolardot e Douan hanno recentemente stabilito un rapido metodo analitico del nitroso-naftolo commerciale basato sulla facile precipitazione a temperatura ordinaria del sale ferrico $[C_{10}H_6(NO)O]_3Fe$, nero, insolubile [3].

Qualora si voglia purificare il nitroso-naftolo del commercio può ricristallizzarsi frazionatamente dall'acetone ma, per scopi analitici, è superflua tale purificazione. Data la sua insolubilità in acqua l'α-nitroso-β-naftolo suole adoperarsi disciolto in ac. acetico diluito con acqua al 50 %, usandone la soluzione estemporanea o preparata di recente, dato che essa non si conserva a lungo inalterata. Ad una

(1) Ber. *18*, 704 (1885).

(2) Ilinski, Chemik. Zeit., *19*, 1421 (1895).

(3) Bullet. de la Soc. Chim. de France, *23-24*, 465 (1918). Tale metodo può svolgersi o aggiungendo alla soluzione acetonica del nitroso-naftolo una soluzione titolata di allume ferrico, di cui si rivela il primo eccesso mediante saggi alla tocca con $SCN.NH_4$, ovvero raccogliendo il sale ferrico e pesandolo dopo averlo seccato fino a costanza dipeso.

concentrazione superiore al 50 %, l'acido acetico scioglierebbe parzialmente i precipitati metallici.

Nella nostra esposizione, ove non se ne faccia diverso accenno, si intenderà il nitroso-naftolo usato sempre in soluzione acetica.

In presenza di acidi minerali liberi, di moderata concentrazione, il nitroso-naftolo dà precipitati variamente colorati con i metalli seguenti:

Co	Fe	Cu	Pd
rosso-porpora	nero-lucente	bruno-caffè	rosso-kermes

Tutti gli altri elementi, per quanto finora si conosce, non precipitano col nitroso-naftolo nelle condizioni ricordate, però l'argento, lo stagno ed il bismuto precipitano parzialmente e quindi vanno eliminati (AgCl, SnO_2, BiOCl) prima di eseguire il dosaggio col nitroso-naftolo ([1]).

I quattro precipitati ora ricordati sono, all'ordinaria temperatura praticamente insolubili in ac. acetico al 50 % e resistono all'acido cloridrico soltanto se molto diluito ([2]). È il sale di palladio quello che sopporta una più elevata concentrazione di tale acido, segue quello di cobalto, quindi quello di ferro e da ultimo il rame, per quanto manchino ricerche sistematiche in proposito.

Rimanendo nell'ambito dei quattro elementi (Co, Fe, Cu, Pd) che precipitano col nitroso-naftolo ricordiamo che, sfruttando appunto la diversa resistenza dei relativi precipitati di fronte all'acido cloridrico, Wunder e Thüringer hanno potuto separare con detto reattivo il palladio dal ferro e dal rame e così v. Knorre (1893) il cobalto dal rame.

I metalli da precipitarsi con il nitroso naftolo non devono essere contenuti nella soluzione allo stato di nitrati.

([1]) Sembra che anche gli acidi wolframico e molibdico disturbino le precipitazioni col nitroso-naftolo (Burgass.).

([2]) In ambiente neutro od acido per acido acetico il nitroso-naftolo precipita anche il nichel dando il composto $[C_{10}H_6(NO).O]_2Ni$. ma il relativo precipitato si scioglie appena sia presente una leggera acidità minerale libera. Su questo comportamento, come vedremo più oltre, è stata fondata una separazione del nichel dal cobalto, il quale ultimo dà invece un precipitato resistente di fronte ad acido cloridrico di moderata concentrazione.

I quattro precipitati metallici che il nitroso-naftolo può generare sono molto voluminosi, ciò che rappresenta un notevole inconveniente: così, ad es., affinchè il precipitato entri in un filtro di 12 cm. di diametro non possono precipitarsi più di 5 ctgr. di ferro (Mathers) o 5 ctgr. di palladio (Wunder e Thüringer). Bisogna perciò avere l'accortezza di non prelevare per l'esame che quantità piccole di sostanza (intorno a gr. 0,2); sarebbe altrimenti necessario ricorrere all'impiego noioso di più filtri. Occorre poi di non aggravare tale inconveniente usando nella precipitazione un forte eccesso di reattivo. Quest'ultimo che suole impiegarsi, come si è detto, sciolto in acido in acido acetico al 50 %, aggiunto al liquido acquoso in esame, dopo aver reagito col sale metallico si separa allo stato libero, non essendo solubile in acido acetico molto diluito (a 10° 100 gr. di acido acetico al 10 % ne disciolgono solo gr. 0,064) [1].

È perciò conveniente aggiungere alla soluzione in esame il reattivo goccia a goccia ed agitando, lasciar deporre il precipitato e provare poi se un'ulteriore aggiunta di esso è ancora necessaria.

Il nitroso β-naftolo che può separarsi dalla soluzione acetica per diluizione col liquido acquoso in esame, si distingue bene per il suo colore giallo da quello caratteristico dei precipitati metallici. In generale se la precipitazione è completa, il liquido sovrastante è limpido e colorato in giallo dal nitroso-naftolo disciolto, se al contrario è incompleta tutto il liquido è torbido e colorato in bruno o rosso-bruno. Taluni autori consigliano di addizionare dell'acido acetico al 50 % al liquido in esame onde solubilizzare l'eccesso di nitroso-naftolo che può separarsi; ciò non appare conveniente per l'eventuale utilizzazione analitica del filtrato in cui verrebbe a trovarsi un grande eccesso di acido acetico.

È bene effettuare l'aggiunta del reattivo a 70-80°, mantenendo poi per qualche tempo riscaldato il liquido in esame a tale temperatura, con che si facilita la deposizione del precipitato. Non conviene praticarla all'ebollizione, come consigliano alcuni autori, perchè in tal caso formansi spesso dei globuli peciosi di nitroso-naftolo che con le acque di lavaggio non si spezzano e possono tenere inclusa un po' di soluzione. La filtrazione deve essere fatta a temperatura

(1) Nicolardot e Douan, loc. cit.

ordinaria [1]. Non occorre attendere prima di raccogliere il precipitato il quale viene lavato prima con acqua fredda, poi con acqua molto leggermente acidulata con acido cloridrico, quindi nuovamente con acqua fredda.

I precipitati, per quanto voluminosi, si lavano facilmente; si lasciano seccare inalterati a 100°-110°.

Essi potrebbero pesarsi direttamente se non fossero quasi sempre mescolati all'eccesso di nitroso-naftolo che non è facile di asportare completamente con lavaggi di acido acetico al 50 °/$_0$. Vanno perciò calcinati pesando il relativo residuo (ossido metallico o metallo).

Per il passato venivano seccati prima di essere calcinati; occorreva sul principio un riscaldamento molto blando eseguito con grandissime cautele giacchè i precipitati stessi, dopo essiccamento a 100°, hanno molta tendenza a deflagrare con perdita facilissima di sostanza. Anche mescolando al precipitato entro il crogiuolo un po' di acido ossalico purissimo cristallizzato (con che molto si allontana l'inconveniente della deflagrazione) la calcinazione rappresenta sempre in tal caso un'operazione lunga e penosa. Si può invece agevolare molto tale operazione ponendo il filtro (accuratamente chiuso) col precipitato ancora umido entro uno spazioso crogiuolo di platino tarato. Si riscalda dapprima in stufa a 100°-110° per mezz'ora in modo che avvenga una parziale disidratazione, poi a crogiuolo coperto, con forte fiamma. Allorchè più non si svolgono gas infiammabili si apre il crogiuolo e si arroventa all'aria fino a bruciare completamente il carbonio. senza ricorrere alla soffieria. Con becco Teclu l'incenerimento è terminato dopo $^1/_4$ - $^1/_2$ ora, specialmente se si ha cura di agitare cautamente il contenuto del crogiuolo con un grosso filo di platino. Se occorre si eseguisce poi la riduzione in corrente di idrogeno.

È superfluo rilevare come l'impiego del nitroso-naftolo nell'analitica non offra alcun vantaggio per la determinazione dei quattro elementi surricordati (Co, Cu, Fe, Pd) quando ciascuno di questi si trovi allo stato isolato. Permangono per tale scopo i comunissimi me-

[1] Si ha un'eccezione a ciò, come vedremo più oltre, nel caso del precipitato del palladio relativamente molto resistente all'acido cloridrico anche a caldo.

todi analitici che sarebbe del tutto illogico e non conveniente sostituire con quello al nitroso-naftolo. Con l'impiego di tale reattivo sono però state effettuate numerose separazioni di questi quattro elementi da altri elementi o radicali acidi, alcune delle quali offrono realmente vantaggi analitici. È a tale proposito interessante osservare fin d'ora che l'eccesso di nitroso-naftolo non disturba generalmente nel filtrato la eventuale precipitazione degli altri metalli che possono trovarsi insieme ai quattro suddetti nel materiale in esame, onde non occorre procedere alla sua distruzione. Così in presenza di nitroso-naftolo lo zinco può precipitarsi a mezzo di carbonato sodico, il manganese allo stato di biossido idrato, il magnesio come fosfato ammonico-magnesiaco, etc.

Elenchiamo qui sotto con la relativa letteratura e singolarmente per ognuno dei quattro metalli le separazioni finora effettuate con successo per mezzo del nitroso naftolo.

Separazioni del Cobalto.

Co^{III} – Ilinski e Knorre - B. *18*, 699 (1885).
Co da Ni – » » - » » » »
» » » – von Knorre - Zeit. f. angew. 1893, 264.
» » » – R. Fischer - Inaug. Diss. Berlin, 1888 « Beiträge z. Trennung von Ni und Co ».
» » » – Krauss - Inaug. Diss. Erlangen, 1889.
» » Zn – von Knorre, 1893.
» » PO_4H_3 – Krauss - von Knorre, 1893.
» » AsO_4H_3 – Burgass, Zeit. f. angew. 1896, 596; von Knorre, 1893.
» » SbO_4H_3 – » » » » ».

Il sale di cobalto $[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$, che viene precipitato dalla soluzione acetica del nitroso-naftolo, deriva dal cobalto trivalente. L'ossidazione del sale cobaltoso avviene a spese del gruppo nitroso contenuto nel reattivo, il quale ultimo risulta perciò parzialmente ridotto [1]. Esso possiede una limitatissima solubilità in acqua e si

[1] Se la precipitazione del sale cobaltoso si effettua in ambiente neutro con la soluzione acquosa del sale sodico del nitroso-naftolo, si precipita invece un composto rosso bruno derivato dal cobalto bivalente $[C_{10}H_6(NO)O]_2Co$. Quest'ultimo trattato con acido cloridrico si trasforma nel sale cobaltico.

presenta con un elevato grado di complessità; non lascia difatti rivelare il cobalto se non per trattamento a caldo con solfuro ammonico; può sciogliersi negli acidi nitrico e solforico concentrati e riprecipitarsi inalterato per aggiunta di acqua ([1]).

Tra le separazioni del cobalto col nitroso-naftolo qui sopra elencate merita speciale considerazione quella dal nichel nella quale il cobalto precipita mentre il nichel passa nel filtrato, avendosi con ciò l'inverso della stessa separazione effettuabile a mezzo della dimetilgliossima o della diciandiamidina nella quale invece precipita il nichel e rimane in soluzione il cobalto ([2]). Detta separazione si compie determinando in una porzione aliquota della soluzione in esame la somma Ni + Co ed in altra porzione il cobalto col nitroso-naftolo; deve essere presente un'acidità minerale libera per tenere in soluzione il sale di nichel, non superiore però al 10-12 % di acido cloridrico, al disopra della quale comincerebbe a sciogliersi anche il sale di cobalto.

Manca uno studio sistematico circa l'influenza che hanno altri metalli (es. Cr) su tale separazione. Si ottengono risultati esattissimi usando rapporti molto variabili fra nichel e cobalto; si è giunti a dosare con grande esattezza le piccole quantità di cobalto contenute in un campione di nichel commerciale nel quale il cobalto era stato determinato per confronto anche allo stato di cobalti-nitrito.

([1]) L'α-nitroso-β-naftolo costituisce un sensibilissimo reattivo del cobalto, con tracce minime del quale dà una colorazione rosso granato. Il saggio è molto più sensibile e rapido di quello fondato sulla formazione del cobaltinitrito potassico (Ilinski e Knorre, B. *18*, 699, 1885; Ilinski, Chemik. Zeit. *19*, 1421, 1895; Malatesta e Di Nola, Boll. Chim. Farm. 1914, 53; Atack, Journ. Soc. Chem. Ind., *34*, 641, 1917). Esso può rendersi anche quantitativo, ossia servire al dosaggio colorimetrico di piccole quantità di cobalto, ottenendosi ottimi risultati pure in presenza di ferro, zinco, manganese, rame (Jones Chem. News *117*, 336, 1918). Relativamente a questa ricerca del cobalto (problema analitico di speciale interesse riguardo alle impurezze del nichel) da esperienze compiute da uno di noi (Bellucci) ed in corso di pubblicazione è risultato che, adoperando in luogo dell'α-nitroso-β naftolo l'isomero β-nitroso-α-naftolo, che precipita parimenti un sale cobaltico rosso $[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$ si raggiunge uua sensibilità molto più elevata.

([2]) Vedi in proposito nella collezione « Die Chemische Analyse » del Margosches la pregevole pubblicazione di Grossmann « Die Bestimmungs Methoden des Nickels und Kobalts » (1913).

Tale separazione, a parte il notevole vantaggio economico, è preferibile a quella compiuta con la dimetilgliossima nei casi in cui debbano dosarsi piccole quantità di cobalto di fronte a molto nichel ed in ogni caso preferibile agli antichi metodi proposti per la separazione del cobalto dal nichel (metodo al nitrito, metodo di Liebig al cianuro, ecc.) richiedenti manipolazioni senza confronto più laboriose.

Meritevoli di rimarco sono pure le separazioni del cobalto da zinco ed acido fosforico le quali possono compiersi col nitroso-nattolo esattamente e con molta più rapidità dei noti metodi ordinari. Per convincersi di ciò basti ricordare che per la separazione del cobalto (e così dicasi del ferro, nichel, ecc.) dall'acido fosforico si suole generalmente ricorrere alla precipitazione di quest'ultimo con molibdato ammonico; al filtrato aggiungere ammoniaca e solfuro di ammonio incolore per modo che, riscaldando su bagno-maria, l'eccesso di molibdato rimanga disciolto allo stato di solfosale. mentre precipita il solfuro CoS. Quest'ultimo, raccolto, va disciolto in acqua regia ed il cobalto determinato quindi coi metodi ordinari, avendosi così. nell'insieme, una lunga serie di operazioni.

SEPARAZIONI DEL RAME.

Cu^{II}	- von Knorre	- B.	20,	283	(1887).	
Cu da Cd	- »	»	»	»		
» » Hg	- »	»	»	»		
» » Pb	- »	»	»	»		; Burgass.
» » Zn	- »	»	»	»		; Burgass.
» » Mn	- »	»	»			
» » Co	- »	»	1893.			
» » Mg	- »	»	1887.			
» » PO_4H_3	- Burgass.					
» » SbO_4H_3	- »					
» » AsO_4H_3	- »					

Aggiungendo ad una soluzione di un sale ramico una soluzione di nitroso-naftolo in acido acetico al 50 %, si ha un precipitato color bruno-caffè della composizione $[C_{10}H_6(NO)O]_2Cu$ che re-

siste all'azione dell'acido cloridrico soltanto diluitissimo. Bisogna perciò nelle separazioni del rame col nitroso-naftolo tenere presente questa ultima circostanza riducendo al minimo possibile l'acidità minerale libera, necessaria peraltro, sia pure in piccolo grado, per allontanare completamente dal precipitato i sali metallici solubili. Altra avvertenza da aversi è di raccogliere subito su filtro il precipitato ramico.

Sono degne di nota le separazioni del rame dagli altri elementi del gruppo solfidrico e specialmente dall'arsenico ed antimonio per le quali possono rapidamente ottenersi ottimi risultati evitando le laboriose manipolazioni che ricorrono coi metodi analitici ordinari. Così Burgass ha impiegato il nitroso-naftolo nell'analisi quantitativa di leghe metalliche, contenenti rame, antimonio, zinco, precipitando il rame con tale reattivo ed ottenendo buonissimi risultati.

Separazioni del ferro.

Fe^{III}	- Ilinski e Knorre - B. *18*, 2728 (1885); Aktinson e Smith - Journ. Amer. Chem. Soc., *17*, 688 (1895); Meineke -Zeit. f. angew. Chemie 1888, 259.
Fe da As, Sb	- Burgass.
» » Al	- Ilinski e Knorre, 1885; Meineke; von Knorre - 1893; Breutel, B. österr. Ges. Chem. Ind. 1886, 229.
» » Cr, Zn	- von Knorre - 1887.
» » Mn	- von Knorre - 1887; Meineke; Kofahl - Inaug. Dissert., Berl., 1890 « Uber einige Methoden zur Best. und Trennung von Fe, Mn, Ni, Co ».
» » Ni	- von Knorre, 1887.
» » Ca, Mg	- Meineke; von Knorre, 1893.
» » In	- Mathers - Journ. Amer. Chem. Soc. *30*, 209 (1908).
» » Be	- Schleier - Chemik. Zeitung, *16*, 420 (1892).

Il sale ferrico $[C_{10}H_6(NO)O]_3Fe$ prende origine, come precipitato voluminoso bruno-nero, aggiungendo ad una soluzione debolmente acida di un sale ferrico una soluzione di nitroso-naftolo in acido acetico al 50 %. È bene perciò che il ferro da precipitarsi sia presente allo stato ferrico; se trovasi allo stato ferroso viene ossidato

a spese del nitroso-naftolo, analogamente a quanto sopra abbiamo ricordato avvenire nel caso dei sali cobaltosi [1].

Il sale ferrico non precipita se l'acido cloridrico presente nella soluzione in esame sorpassa una certa concentrazione (5 cc. di acido cloridrico, p. sp. 1, 12, per 100 cc. di liquido, Ilinski e Knorre).

Tra le separazioni del ferro qui sopra elencate va anzitutto notata quella dall'alluminio che può compiersi nel miglior modo pesando da un lato la miscela $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ e dall'altro precipitando il ferro col nitroso-naftolo. Si ottengono così ottimi risultati e tali si hanno anche separando prima il ferro col nitroso-naftolo e poi nel filtrato l'alluminio mercè aggiunta di ammoniaca, dato che l'eccesso di nitroso-naftolo non reca disturbo. In realtà la separazione del ferro dall'alluminio col nitroso-naftolo non presenta grandi vantaggi di fronte ai metodi comuni, taluno dei quali può pure compiersi in maniera rapida e semplice, come, ad esempio, pesando in una porzione aliquota la somma $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ed in altra determinando ossidimetricamente il ferro. (Vedasi in proposito pag. 189).

La precipitazione del ferro col nitroso-naftolo non dà buoni risultati in presenza di acido fosforico; anche usando nel liquido in esame la massima concentrazione possibile di acido cloridrico (vedi sopra) il precipitato ferrico contiene sempre dell'acido fosforico in quantità non trascurabile. Abbiamo già ricordato come la separazione del cobalto dall'acido fosforico possa al contrario nettamente realizzarsi a mezzo del nitroso-naftolo, evidentemente perchè il precipitato cobaltico sopporta una concentrazione di acido cloridrico un po' superiore a quella cui può resistere il precipitato ferrico. Si ottengono invece buoni risultati nella separazione del ferro dagli acidi arsenico ed antimonico per quanto esse dal punto di vista analitico non presentino grandi vantaggi.

Interessanti sono le separazioni dei ferro dal cromo, zinco e manganese che possono compiersi con ottimi risultati ed in maniera ben più rapida dei laboriosi metodi ordinari.

[1] L'α-nitroso-β-naftolo costituisce pure un reattivo sensibilissimo tanto dei sali ferrici che dei ferrosi. Così Ilinski e Knorre (loc. cit.) riferiscono che un allume ammoniacale il quale dava col solfocianuro una colorazione rossa appena percettibile, ha lasciato separare col nitroso naftolo un tenue precipitato; un'acqua potabile che conteneva 3 mmgr. di ferro per litro, allo stato di bicarbonato ferroso, addizionata di una soluzione acquosa satura di nitroso-naftolo, ha dato una bella colorazione verde.

La separazione del ferro dal nichel assume importanza nel caso, analiticamente difficile, in cui si abbiano a determinare piccole quantità di ferro in presenza di molto nichel; nel caso contrario il nitroso-naftolo, come meglio ricorderemo a suo tempo, non può competere con la dimetilgliossima.

Il nitroso-naftolo permette inoltre di superare uno dei maggiori ostacoli che si hanno nella purificazione dei sali di indio e di berillio consistente nella completa e quantitativa eliminazione del ferro, difficile a realizzarsi per altra via.

Separazioni del Palladio.

Pd^{II}	– Wunder e Thüringer	- Zeit. f. analyt. Chem.,	52,	737	(1913).
Pd da Cu	– »	»	»	»	»
» » Fe	– »	»	»	»	»

Il sale di palladio che si precipita in fiocchi rosso-kermes possiede la composizione $[C_{10}H_6(NO)O]_2Pd$.

Per la molto diversa resistenza dei rispettivi precipitati di fronte all'acido cloridrico si può, col nitroso-naftolo, giungere a separare quantitativamente il palladio dal rame e dal ferro, che precipitano parimenti col detto reattivo; infatti il sale palladoso resiste ad una concentrazione di acido cloridrico (15 cc. di acido cloridrico conc. per 100 cc. di liquido) alla quale i sali di rame e di ferro non possono precipitare.

Per meglio sfruttare questa diversa resistenza, la precipitazione del palladio col nitroso-naftolo e la relativa filtrazione vengono effettuate a caldo, compiendo poi i lavaggi con soluzione diluitissima e calda di acido cloridrico.

***

Ricordiamo ancora che per mezzo del nitroso-naftolo è possibile compiere delle precipitazioni di più metalli insieme, rimanendo sempre, ben s'intende, nell'ambito dei quattro precipitabili da tale reattivo (Fe, Co, Cu, Pd).

Così, ad es., Burgass ha precipitato insieme col nitroso-naftolo il cobalto ed il ferro, pesando la miscela $Fe_2O_3 + Co_3O_4$, che, sciolta

poi in acido ha servito allla determinazione volumetrica del ferro. Lo stesso Burgass ha separato di un tratto ferro, cobalto e rame dall'arsenico, precipitandoli insieme col nitroso naftolo e nel filtrato dosando poi l'arsenico come solfuro.

II. — Cupferron.

$$C_6H_5 . N . O . NONH_4 .$$

Il cupferron è stato per la prima volta introdotto in analitica da Baudisch nel 1909 [1] e gli fu da questi assegnato tale nome perchè serve alla separazione del rame e del ferro da molti altri elementi, nonchè a quella del rame e del ferro fra loro. È il sale di ammonio della nitroso-fenil-idrossilammina C_6H_5.N.O.NOH e si adopera in luogo di quest'ultima che è pochissimo solubile in acqua e meno stabile [2].

Il cupferron si presenta in laminette bianco-argentee (p. f. 163-164°), sublimabili, solubili in acqua ed in alcool.

Si altera sensibilmente alla luce e tale alterazione è rivelabile dall'odore pungente che emana di nitrosobenzolo e dal colore giallastro fino a giallo-bruno che assume. Questa tendenza a decomporsi può ridursi al minimo conservando il prodotto stesso al riparo dalla luce in atmosfera di ammoniaca (tenendo cioè entro il recipiente, ove si conserva, un pezzetto di carbonato ammonico). Secondo Baudisch non ha importanza per l'analisi se il cupferron abbia subito una parziale decomposizione per opera della luce; basta separare per filtrazione la parte di esso che eventualmente non si scioglie in acqua all'ordinaria temperatura.

(1) Chemik. Zeit. *33*,1298.

(2) Già A. Wohl nel 1894 (B. *27*, 1432) aveva indicato che la nitroso-fenil-idrossilammina funziona da acido monobasico energico; si scioglie facilmente negli alcali, può titolarsi nettamente in presenza di fenolftaleina, scaccia a caldo l'anidride carbonica dai carbonati e dà un sale di ammonio stabile a 100°.

Gli acidi minerali diluiti, già a freddo ne eliminano acido nitroso; è al contrario straordinariamente stabile in mezzo alcalino (1 gr. di sostanza sciolto in NaOH doppio normale, dopo dodici ore evaporata a secco su bagno-maria, il residuo ripreso con acqua ed acidificato con acido solforico diluito, ridette la base che fondeva inalterata).

Il cupferron viene posto in commercio allo stato di grande purezza dalla ditta Kalbaum ad un prezzo che, prima della guerra, oscillava intorno ai 12 franchi per 100 grammi. Può, all'occorrenza, prepararsi senza difficoltà. ([1]).

La soluzione acquosa può a lungo conservarsi inalterata in presenza di un po' di ammoniaca. Suole generalmente adoperarsi per scopi analitici in soluzione acquosa al 5-6 %, preparata a temperatura ordinaria. ([2]).

In soluzione contenente acidi minerali liberi, il cupferron, per quanto finora si conosce, può generare in maniera quantitativa dei precipitati variamente colorati con i seguenti cinque elementi:

Fe	Cu	Ti	Zr	V
rosso-bruno	bianco-grigio	giallo-canario	bianco	rosso

due dei quali (Fe e Cu) precipitano pure, come si è visto, col nitrosonaftolo. Gli altri elementi non precipitano nelle suddette condizioni col cupferron; però l'argento, il piombo, il mercurio, lo stagno ed

([1]) Marvell e Kamm - Journ. Amer. Chem. Soc. *41*, 276 (1919).

([2]) Taluni autori (Biltz ed Hödtke) asseriscono che la soluzione acquosa si mantiene inalterata per più settimane. Secondo Garcia Rodeja non sarebbe invece indifferente l'uso del reattivo sciolto da tempo, ovvero di recente. Quest'ultimo A. impiegando il cupferron per la precipitazione quantitativa del vanadio, ha trovato che i suoi prodotti di ossidazione possono esercitare un'azione solvente sul precipitato metallico tanto più accentuata per quanto la soluzione precipitante del cupferron va invecchiandosi. Precipitando difatti delle soluzioni contenenti ciascuna gr. 0,0575 di vanadio, allo stato di vanadato ammonico, ha ottenuto:

		Precipitazione	Differenza
Subito	gr.	0,0573	— 0,2 mgr.
	»	0,0576	+ 0,1
dopo 1 giorno	»	0,0566	— 0,9
» 3 giorni	»	0,0564	— 1,1
» 7 »	»	0,0560	— 1,5
» 20 »	»	0,0521	— 6,4

È consigliabile perciò che la soluzione del cupferron sia preparata estemporaneamente o molto di recente.

il bismuto disturbano e vanno perciò eliminati prima di usare tale reattivo [1].

I cinque precipitati sopra indicati offrono una notevole stabilità di fronte agli acidi cloridrico e solforico. Così il precipitato ferrico non si altera in una soluzione contenente 20 cc. di acido cloridrico concentrato per ogni 100 cc.

Le precipitazioni col cupferron devono essere eseguite sempre, in presenza di una certa quantità di acido minerale libero, a temperatura ordinaria ed agitando accuratamente durante l'aggiunta del reattivo; è bene che i metalli trovinsi salificati come cloruri o solfati piuttostochè come nitrati.

I precipitati metallici si generano sotto forma fioccosa, talora in grumi che si lasciano però rompere facilmente con una bacchetta di vetro. Sono molto meno voluminosi di quelli che genera il nitroso-naftolo e, per forte agitazione, dopo qualche minuto si depongono al fondo, dimodochè può facilmente constatarsi se un'ulteriore aggiunta di reattivo produce ancora precipitato.

Che la precipitazione sia completa si riconosce facilmente perchè in luogo dei composti metallici variamente colorati, si separa una sostanza cristallina bianco-neve (nitroso-fenil idrossilammina) distinguibile anche nel caso del precipitato zirconico che è bianco, fioccoso.

E' consigliato da tutti gli AA. di eseguire la precipitazione con notevole eccesso di cupferron: l'eccesso di reattivo che viene così a trovarsi nella soluzione acida, si ossida facilmente, in piccola parte, trasformandosi in nitroso-benzolo riconoscibile all'odore caratteristico.

I lavaggi dei precipitati che si compiono bene e rapidamente (è opportuno accelerarli con una leggera aspirazione alla pompa) vanno effettuati a temperatura ordinaria, successivamente con soluzione diluitissima di acido cloridrico, acqua, ammoniaca diluita (1 : 1) ed acqua. I lavaggi con ammoniaca hanno lo scopo di asportare dai precipitati la base (nitroso-fenil-idrossilammina) che vi è mescolata e che, au-

[1] È stata anche realizzata quantitativamente la precipitazione del torio col cupferron, la quale però, può avvenire soltanto in ambiente acido per acido acetico (Thornthon, Chem. News, *114*, 13, 1916). Per altri sali metallici che precipitano col cupferron solo in ambiente neutro, vedi Baudisch, Ber., *50*, 324 (1917).

mentando il volume di questi, renderebbe meno agevole il successivo arroventamento [1].

I precipitati ben lavati, non possono pesarsi come tali allo stato secco, ma và in essi distrutta la parte organica. Si pongono umidi, insieme al filtro, entro uno spazioso crogiuolo tarato di platino (od anche di quarzo) e si mantengono in stufa a 100°-105° per $^1/_4$-$^1/_2$ ora onde allontanare la più gran parte d'acqua, rimanendo lontani da un essiccamento completo [2]. Quindi, a crogiuolo coperto, si riscaldano con piccola fiamma e poi con fiamma più forte fino a che più non si svolgano gas infiammabili. Si arroventano poi con becco Teclu fino a che il carbone risulti completamente bruciato.

A somiglianza di quanto si è detto per il nitroso-naftolo, l'impiego del cupferron non offre, in linea generale, vantaggi sugli antichi metodi nel caso del dosaggio dei cinque elementi surricordati quando questi si trovino allo stato isolato, per quanto si ottengano con esso risultati di grande esattezza. Può il detto impiego effettuarsi utilmente, come è avvenuto difatti, nel caso in cui uno dei detti elementi, sia in presenza delle più comuni sostanze organiche, dato che queste non disturbano l'andamento quantitativo della precipitazione e viene quindi ad evitarsi la loro laboriosa distruzione, necessaria altrimenti con l'uso dei comuni reattivi [3].

È però in numerose separazioni dei cinque elementi surricordati che il cupferron ha ormai trovato nell'analitica quantitativa delle applicazioni veramente vantaggiose, separazioni che noi elenchiamo qui sotto, in analogia con quanto abbiamo già fatto col nitroso-naftolo.

[1] I lavaggi con ammoniaca non possono effettuarsi per il precipitato del rame, dato che questo vi si scioglie facilmente. Si impiega in tal caso una soluzione di carbonato sodico all'1 %.

[2] Non va seccato il filtro entro l'imbutino perchè i precipitati fondono già a bassa temperatura, ovvero, divenendo plastici, passano attraverso i pori della carta. Non ha dato buoni risultati la filtrazione per crogiuoli Gooch, di platino.

[3] Così Ferrari ha provato che il ferro precipita quantitativamente col cupferron in presenza di svariate sostanze organiche che disturberebbero od impedirebbero addirittura la comune precipitazione con ammoniaca; Thornthon ha dimostrato che il titanio e lo zirconio precipitano quantitativamente in presenza di acido tartarico (fatto di notevole interesse per la separazione di questi due elementi dal ferro, ecc., col classico metodo al solfuro e tartrato di ammonio).

SEPARAZIONI DEL FERRO.

Fe^{III}	- Baudisch, Chemik. Zeit. *33*, 1298 (1919); Biltz e Hödtke, Zeit. f. anorg, *66*, 426 (1910); Weber, Zeit f. analyt. *50*, 50 (1911); Schröder, Zeit f. anorg. *72*, 89 (1911).
Fe da Cu	- Baudisch; Biltz e Hödtke.
» » Al	- Fresenius, Zeit. f. analyt. *50*, 35 (1911).
» » Cr	- » » » » ; Fresenius.
» » Zn	- Fresenius.
» » Mn	- Baudisch; Fresenius.
» » Ni	- Baudisch; Biltz e Hödtke; Fresenius; Nissenson, Zeit. f. angew. 969 (1910).
» » Co	- Baudisch; Nissenson; Fresenius.
» » H_2SO_4	- Biltz e Hödtke.
» » H_3PO_4	- Fresenius.
» » Sost org.	- Ferrari, Annali Chim. Applicata *4*, 341 (1915).
» » Terre alcaline	- Fresenius.
» » Alcali	- »

Il sale di ferro $[C_6H_5.N.O.NO]_3$ Fe precipita in fiocchi rosso-bruni aggiungendo una soluzione acquosa di cupferron ad una di cloruro ferrico (è necessario perciò che il ferro trovisi allo stato ferrico). All'ordinaria temperatura non è alterato affatto dall'acido cloridrico doppio normale; a caldo si scompone con formazione di nitroso-benzolo.

La separazione del ferro dal rame si effettua precipitando entrambi questi metalli col cupferron e trattando poi sul filtro stesso il precipitato umido con ammoniaca concentrata che discioglie soltanto il sale ramico, il quale ultimo per acidificazione può poi riprecipitarsi dal filtrato. Non offre vantaggi sui metodi ordinari ed anzi l'inconveniente di dare sempre, per il ferro, dei risultati un po' più elevati.

Il valore principale del cupferron, rispetto al ferro, risiede nella esatta separazione anzitutto dai metalli: allumipio, cromo, manganese, nichel, cobalto e zinco, separazioni che si compiono con grande rapidità (un'ora o poco più dalla precipitazione alla pesata) evitando i comuni metodi in generale più laboriosi (es.: metodo all'acido tartarico-solfuro di ammonio; estrazione eterea del cloruro

ferrico secondo Rothe, ecc). È possibile col cupferron di determinare rapidamente piccole quantità di ferro di fronte a molto nichel e cobalto, ciò che costituisce un caso analitico non facile.

Ricordiamo anche che Baudisch ha sperimentato con ottimo successo il cupferron nella determinazione del ferro nei minerali di manganese. I risultati che si ottengono in tali separazioni si conservano ottimi anche se le proporzioni mutue del ferro con gli altri metalli oscillano scambievolmente da 1 a 50 grammi atomi.

E' possibile anche col cupferron di realizzare direttamente e con grande rapidità la importantissima separazione del ferro dall'acido fosforico.

Degna di rimarco è la comunissima separazione quantitativa del ferro dalle terre alcaline che ordinariamente suole compiersi con ammoniaca o solfuro ammonico (rigorosamente esenti di carbonati) richiedendo che la precipitazione dell'idrato ferrico venga ripetuta e presentando speciali difficoltà in presenza di forti quantità di manganese. Col cupferron, in ambiente acido, questa separazione si compie molto più rapidamente e con i migliori risultati.

Il precipitato ferrico è inoltre pochissimo inclinato ad assorbire sali alcalini; in presenza di quantità, relativamente forti di questi ultimi è sufficiente una sola precipitazione col cupferron, restando eliminati i marcati fenomeni di imbibizione che si hanno invece nelle precipitazioni in ambiente alcalino e che obbligano, come è notissimo, a dover disciogliere e precipitare, anche più volte, l'idrato ferrico. In molti casi poi in cui il ferro trovisi acccompagnato dalle più comuni sostanze organiche, si ha col cupferron un grande risparmio di tempo potendosi evitare la distruzione di quest'ultime senza danneggiare l'esattezza dei risultati.

Separazioni del Rame.

Cu — Baudisch; Biltz e Hödtke; Hanus e Soukup, Zeit. f. angew. 68, 52 (1910).

Cu da Fe – Baudisch; Biltz e Hödtke.

» » Zn – Biltz e Hödtke; Hanus e Soukup.

» » Cd – » » » » » ».

» » Ni – » » ».

Il sale di rame si separa in fiocchi bianco-grigi, aggiungendo una soluzione acquosa di cupferron ad una di sale ramico. È molto solubile in ammoniaca concentrata e dà una soluzione di intenso colore bleù (composti di rame ammoniacali). Si decompone con acido cloridrico doppio normale, sebbene in piccolo grado, già dopo cinque minuti di digestione a temperatura ordinaria. Bisogna perciò attenersi ad una concentrazione minore in acido libero ed è assolutamente necessario di allontanare subito per filtrazione il precipitato ramico dal liquido acido giacchè altrimenti si ottengono risultati più o meno bassi. In generale può dirsi che i risultati ottenuti col cupferron sono meno favorevoli per il rame che per il ferro. Per la separazione del rame dal ferro vale quanto sopra si è detto per quella del ferro dal rame; le altre separazioni vengono poi limitate, specialmente nell'interessante gruppo dell'acido solfidrico dato che il cupferron precipita, sia pure parzialmente, il mercurio, lo stagno e il bismuto. Per quanto siano stati ottenuti ottimi risultati nelle separazioni del rame dal cadmio e dallo zinco, non si ha nemmeno in questi ultimi casi uno speciale interesse sovra gli ordinari metodi.

SEPARAZIONI DEL TITANIO.

Ti	–	Bellucci e Grassi – Gazz. Chim. Italiana, 43. I. 570 (1913).
»	–	Thornthon – Zeit f. anorg. 86, 407 (1914).
Ti da Al	–	Bellucci e Grassi.
» »	–	Thornthon – Zeit f. anorg. 87, 375 (1914).
» » H_3PO_4	–	» » » » » » »

Una soluzione acquosa di cupferron aggiunta a temperatura ordinaria ad una soluzione di cloruro o solfato di titanio, genera subito un precipitato fioccoso di un bel giallo canario della composizione $[C_6H_5 . N . O . NO]_4$ Ti. La precipitazione è quantitativa.

Il sale di titanio si mantiene inalterato per un tempo considerevole in seno al liquido acido dove si è prodotto, ciò che dimostra la sua grande stabilità specialmente in confronto del corrispondente sale di rame che è necessario invece di separare subito per filtrazione.

Le due separazioni del titanio finora effettuate meritano entrambe speciale considerazione. Quella dall'alluminio si compie in maniera incomparabilmente più rapida (nel corso di un'ora) di fronte agli antichi metodi conosciuti, taluni dei quali laboriosissimi. Si ottengono risultati esatti con i più variabili rapporti fra alluminio e titanio purchè il liquido in esame sia sufficientemente acidificato con acido solforico o cloridrico (es: 5 cc. di H_2SO_4 conc. per 200 cc. di liquido).

La precipitazione del titanio col cupferron avviene quantitativamente anche in presenza di acido tartarico.

Rammentiamo a tale proposito, per quanto non si tratti di separazione operata dal cupferron, che Thornthon ha compiuto la separazione del ferro dal titanio a mezzo del solfuro di ammonio in presenza di acido tartarico, precipitando poi nel filtrato il titanio col cupferron senza distruggere l'eccesso dell'acido organico. I risultati sono esattissimi e si raggiungono molto rapidamente.

A mezzo del cupferron può separarsi benissimo il titanio anche dall'acido fosforico. Si rifletta all'insolubilità del fosfato basico di titanio anche in liquidi nettamente acidi ed in generale alla difficoltà di tale separazione per comprendere l'utilità dell'impiego del cupferron in questo caso. Thornthon ha compiuto la interessante separazione del titanio dal ferro, alluminio ed acido fosforico, eliminando anzitutto il ferro con solfuro d'ammonio in presenza di acido tartarico e poi nel filtrato precipitando il titanio col cupferron.

Ricordiamo da ultimo che il sale titanico, ottenuto col cupferron, ha pochissima tendenza ad includere alcali, onde la possibilità di determinare il titanio con una sola precipitazione in presenza di notevoli quantità di questi ultimi.

Separazioni dello Zirconio.

Zr - Thornthon e Hayden, Zeit. f. anorg. *89*, 377 (1914); Ferrari, Atti R. Istit. Veneto *73*, 445 (1914).

" da Al - Thornthon e Hayden.

È un precipitato bianco, voluminoso, stabile, come quello di titanio, di fronte al liquido acido precipitante; anche operando la

filtrazione dopo trascorsi sette giorni dalla precipitazione si hanno buonissimi risultati. Molto pregevole e indubbiamente preferibile agli antichi metodi è la separazione dello zirconio dall'alluminio, tale che può completarsi in un'ora e mezzo. La precipitazione quantitativa dello zirconio col cupferron avviene anche in presenza di acido tartarico; questo fatto è stato utilizzato da Thornthon e Hayden per la separazione del ferro, zirconio ed alluminio fra loro, in completa analogia con la separazione surricordata del ferro, titanio ed alluminio.

A differenza di quanto avviene per il titanio, la separazione del zirconio dall'acido fosforico non dà col cupferron buoni risultati; anche acidificando fortemente il liquido in esame (5 cc. di H_2SO_4 conc. per 100 cc. di soluzione) il precipitato del zirconio contiene costantemente quantità considerevoli di acido fosforico.

Il precipitato del zirconio ottenuto col cupferron in presenza di rilevanti quantità di sali alcalini non assorbe quantità apprezzabili di questi ultimi, a differenza della precipitazione ordinaria compiuta per lo stesso zirconio in ambiente non acido.

Separazioni del Vanadio.

V	–	Garcia Rodeja. Ann. Soc. Spagnuola Fis. Chim. *12*, 305, 379 (1914)
»	–	Turner – Chemic. News *113*, 284 (1916)
V da PO_4H_3	–	» » » *114*, 261 (1916)
» » AsO_4H_3	–	» » » » » »
» » SbO_4H_3	–	» » » » » »

Le soluzioni acide dei vanadati alcalini danno col cupferron un precipitato rosso che per agitazione si conglomera facilmente. La reazione è molto sensibile, se però la quantità di vanadio è inferiore a mgr. 0,01 per cc. di soluzione, si forma soltanto una colorazione rossa. Secondo Garcia Rodeja è questa la reazione più sensibile che si conosce oggidì per il vanadio. Il precipitato del vanadio, per quanto un po' solubile nell'acqua, porta a risultati quantitativi. Interessante è la separazione del vanadio dagli acidi fosforico e arsenico quasi sempre presenti nei minerali di vanadio.

***

Come è avvenuto per il nitrosonaftolo, così anche con il cupferron sono state effettuate delle precipitazioni di più elementi insieme, riferendosi naturalmente ai cinque (Fe, Cu, Ti, Zr, V) precipitabili da questo reattivo in presenza di acidi minerali liberi. Recentemente difatti I. Brown [1] ha impiegato il cupferron per la separazione degli elementi Zr, Ti, Fe, Mn, Al, insieme esistenti in alcuni minerali di zirconio. Dalla soluzione di questi ultimi, convenientemente preparata, egli ha precipitato insieme col cupferron il Zr, Ti. Fe, con che il Mn e l'Ai sono passati nel filtrato.

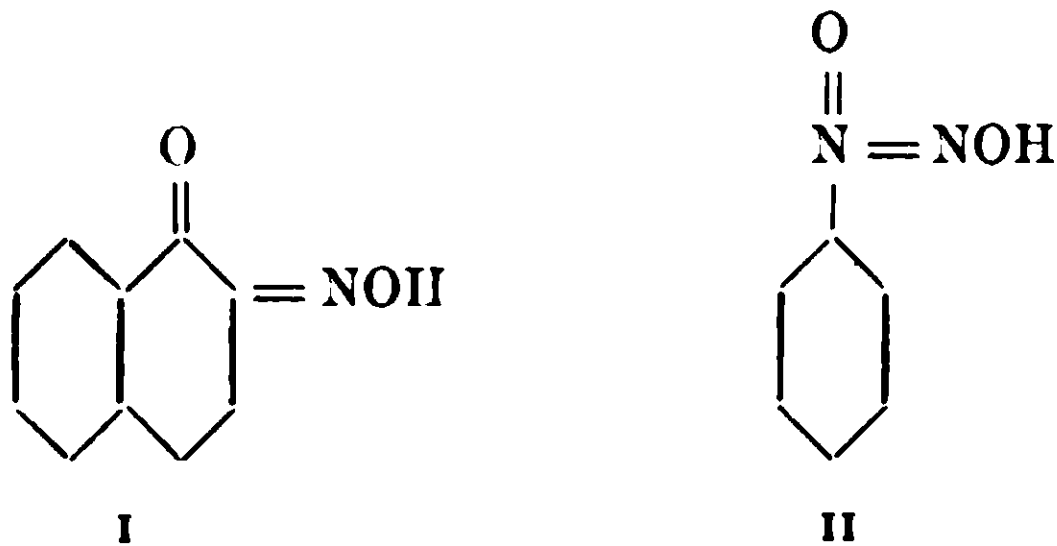
Il precipitato venne calcinato e pesato come $ZrO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3$; tale miscela, riportata poi in soluzione mediante fusione con bisolfato, fu impiegata per la separazione di questi tre elementi con i metodi consueti. Il filtrato, dopo distruzione del cupferron (evaporazione a piccolo volume in presenza di acido nitrico) servì all'A. per determinare l'alluminio ed il manganese.

Raffronto fra α-nitroso β-naftolo e cupferron.

Se si confrontano le formule di costituzione proprie di questi due reattivi emerge subito una grande analogia riguardo ai gruppi che in ognuno di essi provocano la formazione dei sali complessi intern'. Considerando infatti per l'α-nitroso β-naftolo la formola I (naftochinon-ossima) e la formola II della nitroso-fenil-idrossilammina libera [2], in luogo del relativo sale ammonico (cupferron):

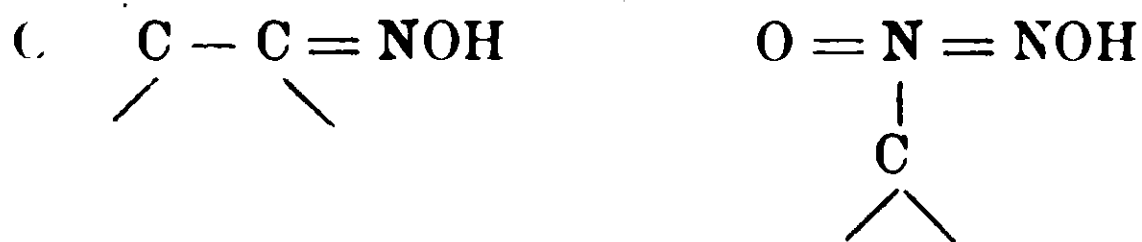
O
||
N = NOH

O
||
= NOII

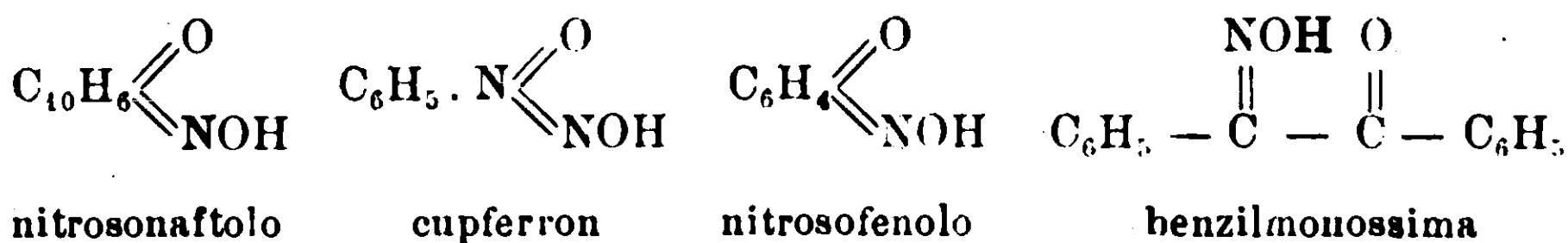
I II

[1] Journ. Americ. Chem. Soc., *39*, 2358 (1917).
[2] Angeli, Rendic. Acc. Lincei, *22*, I, 288 (1913).

appare che in entrambi i reattivi sono contenuti gli stessi gruppi $= O$ ed $= NOH$, formatori di sali complessi interni, con la sola differenza che nel nitrosonaftolo, essi sono rispettivamente collegati a due atomi di carbonio del nucleo aromatico, mentre nel cupferron trovansi entrambi collegati ad un atomo di azoto:

$$O = C - C = NOH \qquad O = N = NOH$$

(con legami del nucleo aromatico; nel secondo, N legato a C)

I due reattivi in esame fanno parte di un tipo molto comune fra quelli finora noti, adatti a formare complessi metallici interni. Essi contengono difatti il gruppo $= NOH$, che, insieme ad altri di natura molto varia, capaci di esplicare valenze secondarie, può ben dirsi uno dei formatori più tipici di detti complessi. Così, per citare qualcuno fra i molti esempi, troviamo, in completa analogia col nitrosonaftolo e col cupferron e capaci egualmente di dare complessi interni, l'o-nitrosofenolo ([1]) e l'α-benzil-mono-ossima ([2]) (in generale gli α-iso-nitroso-chetoni):

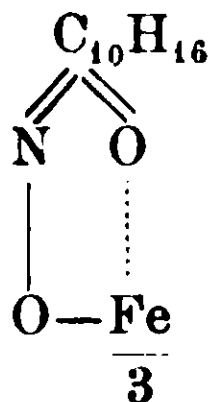
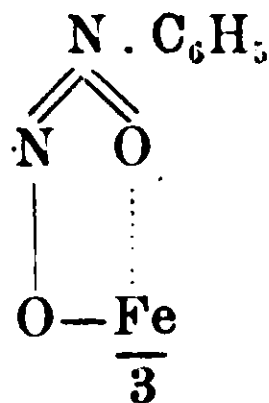
$$C_{10}H_6 \langle {}^{O}_{NOH} \qquad C_6H_5 . N \langle {}^{O}_{NOH} \qquad C_6H_4 \langle {}^{O}_{NOH} \qquad C_6H_5 - \overset{NOH}{\overset{\|}{C}} - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - C_6H_5$$

nitrosonaftolo — cupferron — nitrosofenolo — benzilmonossima

nei quali ultimi è parimenti il gruppo $= NOH$ che contribuisce, come nei primi due, ad effettuare insieme al gruppo $= O$, quella chiusura ad anello che è fondamentale caratteristica della costituzione dei complessi metallici interni.

Come è noto si ritiene nei casi ricordati che sia il gruppo $= O$ ad unirsi al metallo con valenze laterali, mentre il gruppo $= NOH$, lasciando sostituire il suo atomo di idrogeno, collega il metallo stesso

([1]) Baudisch ha effettuato su questo indirizzo una serie di interessanti e sistematiche ricerche con l'o-nitrosofenolo. (Ber. *45*, 1164 (1912); *48*, 1660. 1665 (1915); *51*, 352 (1918).

([2]) Tschugaeff, Journ. f. prakt. Chem., *76*, 88 (1907).

con valenze principali. Così ad esempio, per i sali ferrici che derivano rispettivamente dai nostri due reattivi, si avrà:

nitroso-naftolo cupferron

con formazione di anelli a sei od a cinque termini, ad un numero cioè di termini che sembra rappresentare il massimo di stabilità per siffatti complessi ciclici [1].

La completa analogia che esiste nei gruppi formatori di complessi interni, tanto per il nitrosonaftolo che per il cupferron, farebbe a priori supporne altrettanta nel comportamento analitico di questi due reattivi, nel senso soprattutto che entrambi dovessero generare complessi interni insolubili con gli stessi elementi. Questo non si verifica invece che in parte; evidentemente deve influire su tale differente comportamento, la diversità che esiste nel resto delle rispettive molecole e più di ogni altro la circostanza saliente che i due gruppi = O ed = NOH sono nell'un caso attaccati direttamente al carbonio del nucleo aromatico (nitrosonaftolo) nell'altro lo sono indirettamente, per mezzo cioè di un atomo di azoto (cupferron) [2].

(1) Tschugaeff. Journ. f. prakt. Chem., *75*, 183 (1907); *76*. 88 (1907); Werner, Nenere Ansch., 1913, pag. 246.

(2) Ricordiamo qui di sfuggita che Baudisch ha recentemente effettuato delle belle ricerche sistematiche dirette principalmente ad indagare le modificazioni o meno che vari sostituenti, introdotti nel nucleo aromatico del cupferron C_6H_5 . N . O . NOH, apportano alla facoltà che possiede quest'ultimo di generare complessi metallici interni. (Ber., *49*, 172, 180, 191, 203 (1915); *50*, 324, 328, 830, 333 (1917)).

Ognuno vede come, rimanendo pure fissi ad un'unica sostanza fondamentale, si abbia la possibilità di sperimentare in tal senso un numero grandissimo di sostituenti, introducibili a loro volta nelle varie posizioni del nucleo aromatico, aprendosi così un vastissimo campo di ricerche, il cui fine supremo, in verità molto lontano, dovrebbe consistere nel dedurre

Come sopra si è dettagliatamente esposto, i due reattivi da noi considerati sono difatti capaci, in soluzione avente un'opportuna acidità minerale libera, di precipitare quantitativamente gli elementi qui indicati:

nitrosonaftolo	Cu	Fe	Co	Pd	—	—	—
cupferron	Cu	Fe	—	—	Ti	Zr	V.

Essi hanno quindi in comune la sola precipitazione del ferro e del rame, ciò che porta a paragonarli fra loro dal punto di vista analitico nei riguardi di questi due metalli.

Riassumiamo qui sotto a tal uopo le separazioni del rame e del ferro, compiute finora per mezzo di detti reattivi.

Nitrosonaftolo = I
Cupferron = II

Cu

I. Pd, Pb, Hg, Cd, Zn, Mn — Mg, PO_4H_3, AsO_4H_3, SbO_4H_3
II. — — — Cd, Zn — Ni — — — —

Fe

I. Al, Cr, Zn, Mn, Ni — Be, In, Ca, SO_4H_2 — AsO_4H_3, SbO_4H_3.
II. Al, Cr, Zn, Mn, Ni, Co — — Ca, SO_4H_2, PO_4H_3 — —

Riferendoci alle osservazioni da noi sopra riportate nelle relative parti speciali, possiamo da questi due ultimi raffronti trarre le seguenti conclusioni:

---

delle regole generali che, rispetto ai singoli metalli, presiedano alla formazione dei detti complessi.

Anche se questo arduo, farraginoso compito non sarà raggiunto, la chimica analitica potrà fin d'ora e sempre trarre profitto da tali ricerche, per la comparsa casuale di intense colorazioni, di precipitati metallici insolubili, ecc., vantaggiosamente utilizzabili per i suoi scopi.

per le separazioni del rame: nessuno dei due reattivi apporta reali vantaggi rispetto ai consueti metodi analitici, ad eccezione, se mai, delle separazioni del rame dall'arsenico e specialmente dall'antimonio, sperimentate però solo col nitrosonaftolo e non ancora col cupferron;

per le separazioni del ferro: è da preferirsi il cupferron al nitrosonaftolo, sopratutto perchè il relativo precipitato ferrico sopporta una maggiore acidità minerale libera (onde meglio si asportano da esso i metalli estranei) ed è poi meno voluminoso.

La comparsa del cupferron ha così detronizzato il nitrosonaftolo da parte delle sue applicazioni.

Volendo esprimere un giudizio riassuntivo generale circa le applicazioni analitiche finora accertate per questi due reattivi, può dirsi che:

il nitrosonaftolo rimane precipuamente reattivo del cobalto, utilissimo in molte separazioni di quest'ultimo. In linea secondaria reattivo del palladio per quanto si abbiano ancora al riguardo scarse ricerche;

il cupferron è reattivo prezioso del ferro, nonchè del titanio, zirconio e vanadio.

Nel concludere questa prima Nota, ci sembra interessante di richiamare fin d'ora l'attenzione sull'aspetto che possono talvolta assumere in analitica i reattivi impiegati per la precipitazione dei sali complessi interni.

Abbiamo sopra ricordato (pag. 201, 211) come, sia col nitrosonaftolo che col cupferron, possano rispettivamente compiersi delle precipitazioni di più elementi insieme; si può cioè passare dalla precipitazione di uno solo, a quella di due od anche di tutti insieme gli elementi caratteristici per ognuno di essi (Cu, Fe, Co, Pd, per il nitrosonaftolo; Cu, Fe, Ti, Zr, V, per il cupferron).

Con ciò tanto il nitrosonaftolo che il cupferron assumono il carattere di *reattivi generali di gruppi di elementi,* gruppi ben diversi da quelli che compaiono nella comune analisi sistematica. Sono gruppi del tutto nuovi, i quali, rispecchiando la formazione casuale dei

complessi interni insolubili, accomunano degli elementi che dal consueto punto di vista analitico alcuno mai avrebbe pensato di porre insieme. Nessun altro reattivo difatti, fra i moltissimi della comune analisi minerale, potrebbe compiere eguali selezioni fra i vari elementi, lasciando, ben si intende, indisturbati, ossia in soluzione, tutti gli altri.

È appunto nella eterogeneità, considerata dal punto di vista analitico comune, propria degli elementi partecipanti a tali nuovi aggruppamenti, che risiede il grande pregio di questi, dappoichè, separato uno di siffatti gruppi di complessi interni insolubili, riesce poi agevole procedere coi metodi comuni alla ulteriore separazione dei loro singoli componenti.

Non è chi non veda l'importanza di questi nuovi gruppi analitici che cresceranno indubbiamente di numero e di varietà col progredire degli studi su questo indirizzo, come già taluno di essi, nuovo ed interessantissimo, viene delineandosi dalle ricordate ricerche del Baudisch.

Si incontreranno certamente ostacoli per la proficua ed estesa utilizzazione in tal senso di nuovi reattivi organici; principali quelli della loro preparazione il più delle volte complicata e del conseguente costo elevato. Per superare questi ostacoli, presenti e futuri, *tuttochè ne valga il merito del reattivo,* devesi trarre l'esempio da quanto si viene attualmente compiendo in un'Università americana, dello Stato dell'Illinois, nel cui Laboratorio Chimico, si stà procedendo ad una sistematica, accurata revisione e quindi perfezionamento della preparazione dei reattivi organici più in uso, nell'intento di pervenire ad essi per la via più rapida ed economica. Tra i primi reattivi così studiati hanno già trovato posto il cupferron e la dimetilgliossima [1], che in avvenire potranno certamente essere posti in commercio a prezzi più favorevoli degli attuali. Eppoi non dobbiamo a tal riguardo dimenticare che al costo elevato di un reattivo realmente vantaggioso potrà quasi sempre vittoriosamente contrapporsi il valore del tempo risparmiato dall'analista.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

[1] Journ. Americ. Chem. Soc. *40,* 1281 (1918), *41*, 276 (1919).

Sui complessi nitroso-nitrici del Tallio.

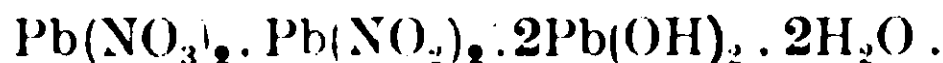
Nota di L. ROLLA e G. BELLADEN.

1. — Fine di questo scritto è di riferire i risultati di alcune ricerche intese a stabilire le analogie di comportamento del tallio col piombo nel caso particolare della formazione dei complessi nitroso-nitrici, i quali avrebbero potuto portare alla determinazione dell'esistenza dell'acido iponitrico che Chilesotti [1] aveva cercato di dimostrare nei nitrato-nitriti di piombo.

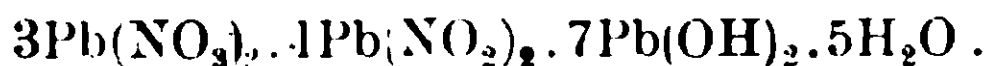
2. — Per azione del nitrito potassico sul nitrato di piombo, molecola a molecola, Peters ottenne il composto

$$Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2 .$$

Mescolando tre molecole di nitrato di piombo con quattro di nitrito di potassio ottenne il sale

$$Pb(NO_3)_2 . Pb(NO_2)_2 . 2Pb(OH)_2 . 2H_2O .$$

Lo stesso composto si ha per azione di tre molecole di nitrito potassico su due di nitrato di piombo e di due molecole di nitrito potassico su una di nitrato di piombo.

Facendo invece agire tre molecole di nitrito potassico su una di nitrato di piombo, si ottiene il sale definito dalla formula:

$$3Pb(NO_3)_2 . 4Pb(NO_2)_2 . 7Pb(OH)_2 . 5H_2O .$$

3. — Noi abbiamo dapprima studiato quale sia l'azione del nitrito di tallio sul nitrato di piombo; poi abbiamo studiato la reazione del nitrito di potassio sul nitrato di tallio.

In ambedue i casi abbiamo potuto concludere che, in relazione col loro comportamento elettrochimico, i sali tallosi non danno luogo a complessi paragonabili a quelli piombosi.

[1] Atti dei Lincei (1918).

Il nitrato di tallio fu preparato puro col metodo descritto da Vogel [1] ossia trattando a freddo soluzioni equimolecolari di Tl_2SO_4 e di $Ba(NO_2)_2$, concentrando il filtrato prima nel vuoto poi a bagnomaria a leggero calore e precipitando con alcool il prodotto formatosi, che è molto solubile. Il nitrito di tallio così ottenuto, e la cui purezza fu controllata coll'analisi, è giallo pallido e si ossida all'aria solo se portato ad una temperatura superiore ai 120°. A temperatura più alta si decompone in ossido talloso ed anidride nitrosa mentre si sviluppa azoto ed ossigeno.

Il comportamento elettrochimico di questo sale è abbastanza caratterizzato dalle misure di conducibilità, le quali sono riferite nelle seguenti tabelle insieme con quelle che si riferiscono al nitrato di tallio riportate dal Landolt.

Temp. 25°. — Conducibilità specifica dell'acqua adoperata ; $2{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Concentrazione	Conducibilità equivalente	
	Nitrito	Nitrato
N/20	126,20	130.50
N/64	132,00	135.50
N/128	138,80	140,00
N/256	141,44	144,00
N/512	146,10	146,75
N/1024	147,84	

In perfetto accordo con le conclusioni di Vogel [2] a proposito dei nitriti di bario, stronzio e calcio, si trova pure che il nitrito di tallio ha una conducibilità specifica inferiore a quella del nitrato corrispondente. Esso si dissocia normalmente.

Del resto anche misurando la f. e. m. della pila :

(1) Zeit. Anorg. Ch. XXXV, 404.
(2) Zeit. Anorg. Ch. XXXV, 407.

Amalgama di Tallio | Soluzione di $TINO_2$ $N/_{10}$ | Elettrodo normale a 25°, si trova 0,667 Volts, e lo stesso valore si ha sostituendo al nitrito il nitrato.

4. — Facemmo dapprima agire il nitrito di tallio sul nitrato di piombo nella proporzione di 4 a 1, per vedere se fosse possibile di ottenere dei risultati comparabili con quelli di Peters più sopra citati.

Gr. 4 di nitrato di piombo purissimo, sciolti in poca acqua, furono mescolati con una soluzione di 12 gr. di nitrito di tallio in modo da avere un volume complessivo di circa 40 $cm.^3$

Il liquido diventa subito giallo: si concentra a bagno-maria sino a circa la metà del suo volume, e cristallizza, per raffreddamento, un composto giallo, leggero che si asciugò su carta bibula dopo averlo filtrato alla pompa.

Il metodo analitico che diede i migliori risultati fu il seguente. La soluzione del sale veniva portata a secco con acido cloridrico, ripresa con acqua e acido cloridrico bollente e trattata con idrogeno solforato per la determinazione del piombo. Nel filtrato, costituito da una soluzione di TlCl, si dosava il tallio come ioduro. L'azoto totale si determinava con la lega di Devarda, e l'azoto nitroso col metodo di Gerlinger, ossia scaldando la soluzione neutra del sale con soluzione satura di NH_4Cl e misurando l'azoto che si sviluppa.

Il metodo migliore per dosare il tallio è quello che consiste nel precipitarlo come joduro: quello esposto da Mayer ([1]), che parrebbe il più semplice e il più sicuro (consiste nell'ossidare la sostanza con acqua di bromo e poi trattare con ammoniaca, scaldando all'ebollizione, per avere il precipitato di Tl_2O_3), non dà risultati esatti per la solubilità non trascurabile del sesquiossido di tallio. È facile infatti provare che le acque di lavaggio contengono sempre tanto tallio da poter essere svelato coll'joduro di potassio.

I risultati, media di parecchie determinazioni su preparazioni diverse, sono i seguenti:

Pb	14,01 %
Tl	59,98 »
NO_3	9,24 »
NO_2	13,92 »
OH (per differenza)	2,85 »

([1]) Zeit. Anorg. Ch. XXIV, 364.

Facendo agire con le stesse modalità i due sali in proporzioni equimolecolari, si ha un prodotto giallo chiaro che ha la seguente composizione:

Pb	9,70 %
Tl	64,78 »
NO_3	21,10 »
NO_2	2,75 »
OH (per differenza)	1,67 »

Verosimilmente il nitrito di tallio reagisce sul nitrato di piombo per dare i nitrati-nitriti di Peters, che cristallizzano poi insieme al reattivo dando miscele isomorfe. Non è esclusa la formazione di sali doppi.

5. Lo studio delle reazioni che avvengono tra nitrito di potassio e nitrato di tallio conduce a risultati notevolmente diversi.

Intanto, anche variando, entro larghi limiti, la concentrazione delle soluzioni reagenti, non si trova mai nel prodotto il potassio; i nitrato-nitriti che si formano, per quanto abbiano una composizione molto diversa da quella dei sali di Peters, sono stabili e si lasciano ricristallizzare rimanendo inalterati.

Si fece dapprima agire il nitrito di potassio sul nitrato di tallio in proporzioni equimolecolari. La soluzione di nitrito di potassio si aggiunse a poco a poco e a caldo: il liquido diventò giallo e, per concentrazione a b. m., lasciò deporre una sostanza cristallina, di colore giallo aranciato, leggera, assai più solubile del nitrato di tallio. Versando la soluzione del nitrato di tallio in quella del nitrito potassico caldo la reazione avviene egualmente bene.

Il prodotto è in cristalli minuti che conferiscono alla massa un color carnicino: non mutano aspetto, nè la loro composizione è alterata, in seguito a cristallizzazione. Le acque madri risultano fortemente alcaline.

Per l'analisi si precipitava a parte il tallio come joduro. L'acido nitroso ed il nitrico si dosavano come fu detto sopra, ossia con la lega di Devarda e col metodo di Gerlinger; la ricerca del potassio si faceva precipitando in un saggio a parte il tallio con ammoniaca (previa ossidazione con acqua di bromo, e ripetendo l'operazione finchè saggiando con joduro potassico si fosse certi che tutto il tallio fosse eliminato), il filtrato si tirava a secco e, dopo calcinazione, si saggiava con cloruro di platino.

L'esame del precipitato che eventualmente poteva formarsi era fatto anche per via microchimica e spettroscopica, poichè col metodo dell'ammoniaca non si è mai certi di eliminare completamente il tallio.

I risultati delle analisi furono i seguenti:

Tl	76,65 %
NO_3	20,58 »
NO_2	2,76 »
K	assente

Variando le proporzioni del reattivo, l'aspetto dei composti che si formano, sempre ben cristallizzati, è differente, e gli aghetti leggeri vanno trasformandosi, al crescere della concentrazione del nitrito potassico, in squamette gialle.

Per esempio, facendo agire su di una molecola di $TlNO_3$, due molecole di KNO_2 si ebbero questi risultati:

Tl %	NO_3 %	NO_2 %	K %
78,58	15,09	5.74	Assente
78,02	—	—	»
78,44	15,15	5,60	»
78,92	—	—	»
78,90	14,90	5,81	»
79.01	—	—	»

Il composto corrisponde dunque alla formola:

$$Tl_3N_3O_8$$

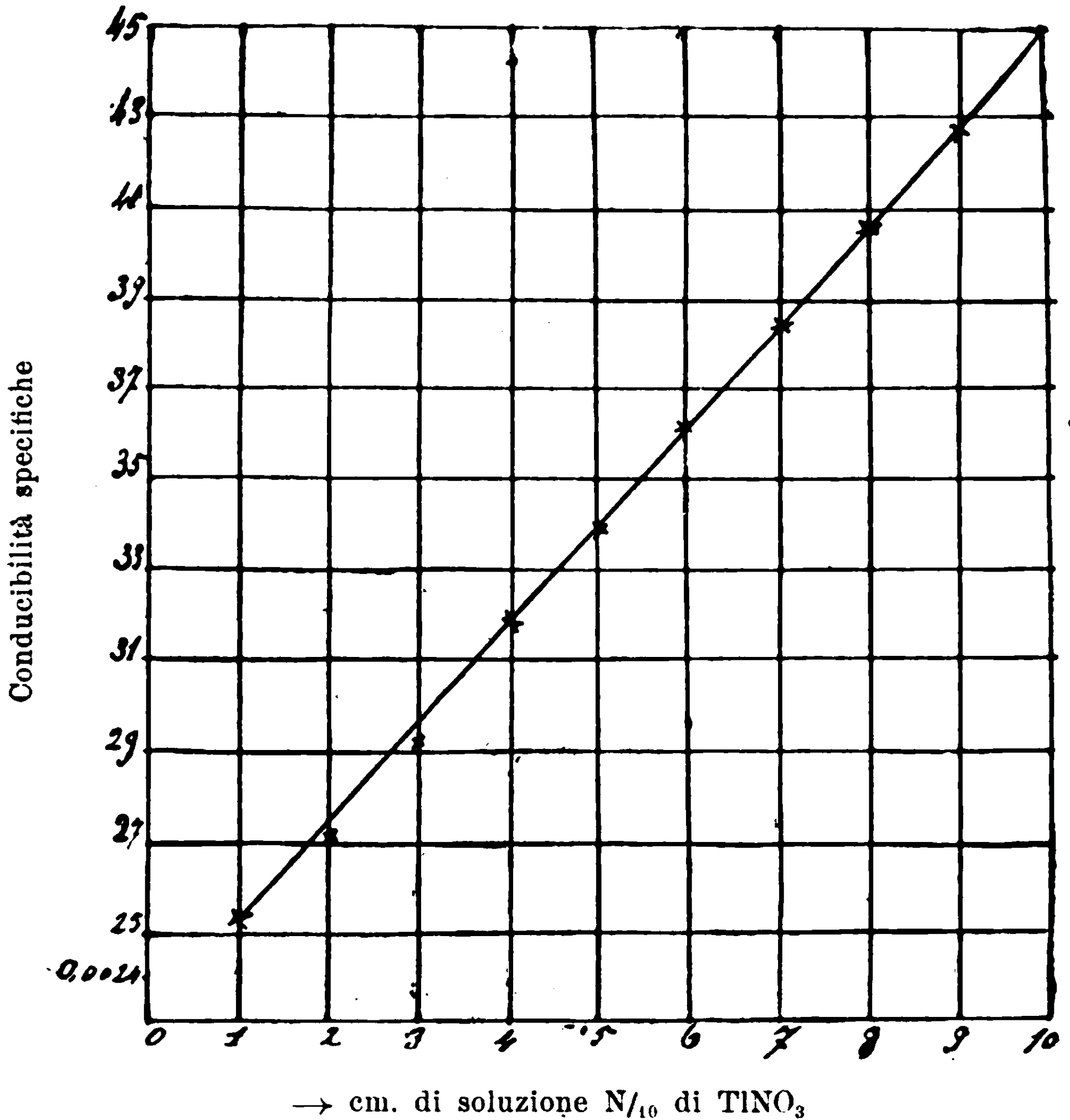
per la quale si calcola

Tl	78,26 %
NO_3	15,86 »
NO_2	5,88 »

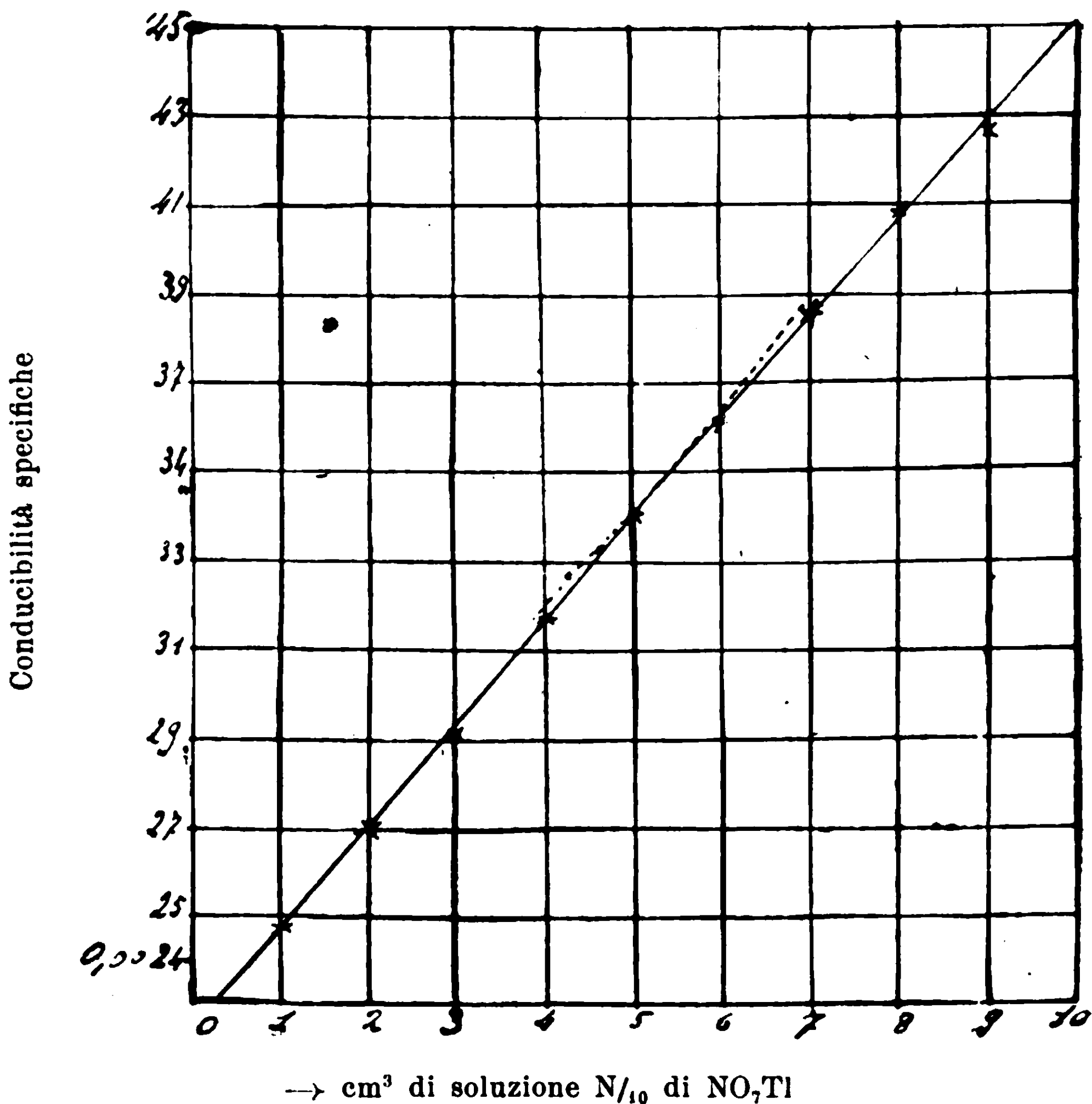
Ciò equivale a dire che, a due molecole di nitrato di tallio se ne unisce una di nitrito, nell'eventuale jone complesso $NO_3 : NO_2 = 2:1$.

I metodi per stabilire l'esistenza di questo complesso non possono essere che di natura chimico-fisica, e in particolare a due di essi è possibile ricorrere con qualche speranza di successo. Uno è quello di Kohlrausch che consiste, come è ben noto, nel determinare

le variazioni della conducibilità elettrica specifica della soluzione di un sale quando si sostituiscano di mano in mano a quantità crescenti di solvente, pari volumi di soluzione di concentrazione nota di un altro sale. La legge colla quale varia la conducibilità speci-

→ cm. di soluzione $N/_{10}$ di $TlNO_3$

fica della miscela sarà la stessa finchè non si sarà raggiunto, con l'aggiunta del sale, una concentrazione tale che corrisponda alla formazione dello jone complesso. In quel punto la tangente alla curva di conducibilità avrà una direzione diversa perchè sarà diversa la legge che lega la variazione di questa grandezza colla concentrazione. La posizione del punto di flesso indicherà dunque precisamente la composizione dell'jone complesso quando, come si è sup-

posto, siano note le concentrazioni e i volumi delle sòluzioni adoperate.

Noi, prendendo 10 cm.^{3} di soluzione $N/_{10}$ di $TlNO_3$ diluita a 50 cm.^{3}, e poi sostituendo successivamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,

10 cm.^{3} di acqua con altrettanti cm.^{3} di soluzione $N/_{10}$ di nitrito di tallio, e ripetendo la stessa esperienza aggiungendo, colla stessa legge il nitrato di tallio (soluzione $N/_{10}$) a 10 cm.^{3} di soluzione $N/_{10}$ di $TlNO_2$, abbiamo avuto a 25^0 le conducibilità specifiche colle quali si costruiscono i diagrammi riprodotti nelle figure. Da questi, però, non è possibile ricavare alcuna deduzione sicura, come, del resto, nel caso dei sali di piombo studiati da Chilesotti.

Il secondo metodo al quale si può ricorrere è quello dell'analisi termica del sistema $TlNO_3$—$TlNO_2$. Sul risultato ottenuto applicando questo metodo si riferirà in una prossima nota.

Facendo avvenire la reazione fra tre molecole di nitrito potassico e una molecola di nitrato di tallio si ottiene un prodotto che ha la seguente composizione:

Tl	82,78 %
NO_3	6,64 »
NO_2	5,80 »
OH	4,78 »

Se la reazione si fa con quattro molecole di nitrito potassico il sale ottenuto ha la composizione:

Tl	86,22 %
NO_3	1,27 »
NO_2	4,17 »
OH	8,34 »

Il rapporto tra $(NO_2)'$ e $(NO_2)'$ si inverte ed aumenta la basicità del sale, sulla costituzione del quale non ci è dato per ora di fare alcuna ipotesi attendibile.

Genova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sui principi ipotensivi del "Viscum album".

Nota di G. CUSMANO.

Le ricerche intorno alla medicazione ipotensiva hanno messo in luce numerosi mezzi fisici e chimici per abbassare e mantenere bassa in modo costante la pressione del sangue, che per cause morbose siasi elevata al di sopra del normale; ma a dire il vero, nessuno di essi ha dato risultati soddisfacenti, sotto ogni riguardo, ai bisogni della terapia. Limitandomi ad accennare ai mezzi chimici rammento che si conoscono molti composti con proprietà ipotensive e che fra essi trovano applicazione specialmente i derivati degli acidi nitroso e nitrico — i nitriti alcalini, il nitrito d'amile, la trinitrina — se non che, insieme con la preziosa azione fisiologica suddetta offrono elevato equivalente tossico e azione ipotensiva fugace e difficilmente graduabile — come si vede, tutte proprietà negative. Si comprende, quindi, l'interesse con cui si seguono nel campo medico gli studi sul visco dopo che R. Gaultier (1906) ebbe dimostrato che questa *Lorantacea* dà al malato, come all'animale da esperimento, un'ipotensione marcatissima, paragonabile in valore assoluto all'ipertensione prodotta dall'adrenalina, e in oltre, di lunga durata e senza azioni secondarie nocive. Le conclusioni del Gaultier (1) sono state confermate da Chevalier (2) in Francia e da Fubini e Antonini (3) in Italia; ad esse però, non hanno corrisposto in generale le conclusioni dei clinici, alcuni dei quali hanno constatato che il visco è innocuo ma anche destituito d'ogni utile effetto e altri che esso, invece produce disturbi molto gravi.

Tanta disparità di risultati e di giudizi trova, secondo me, una naturale spiegazione ove si tenga conto delle ricerche chimiche sul

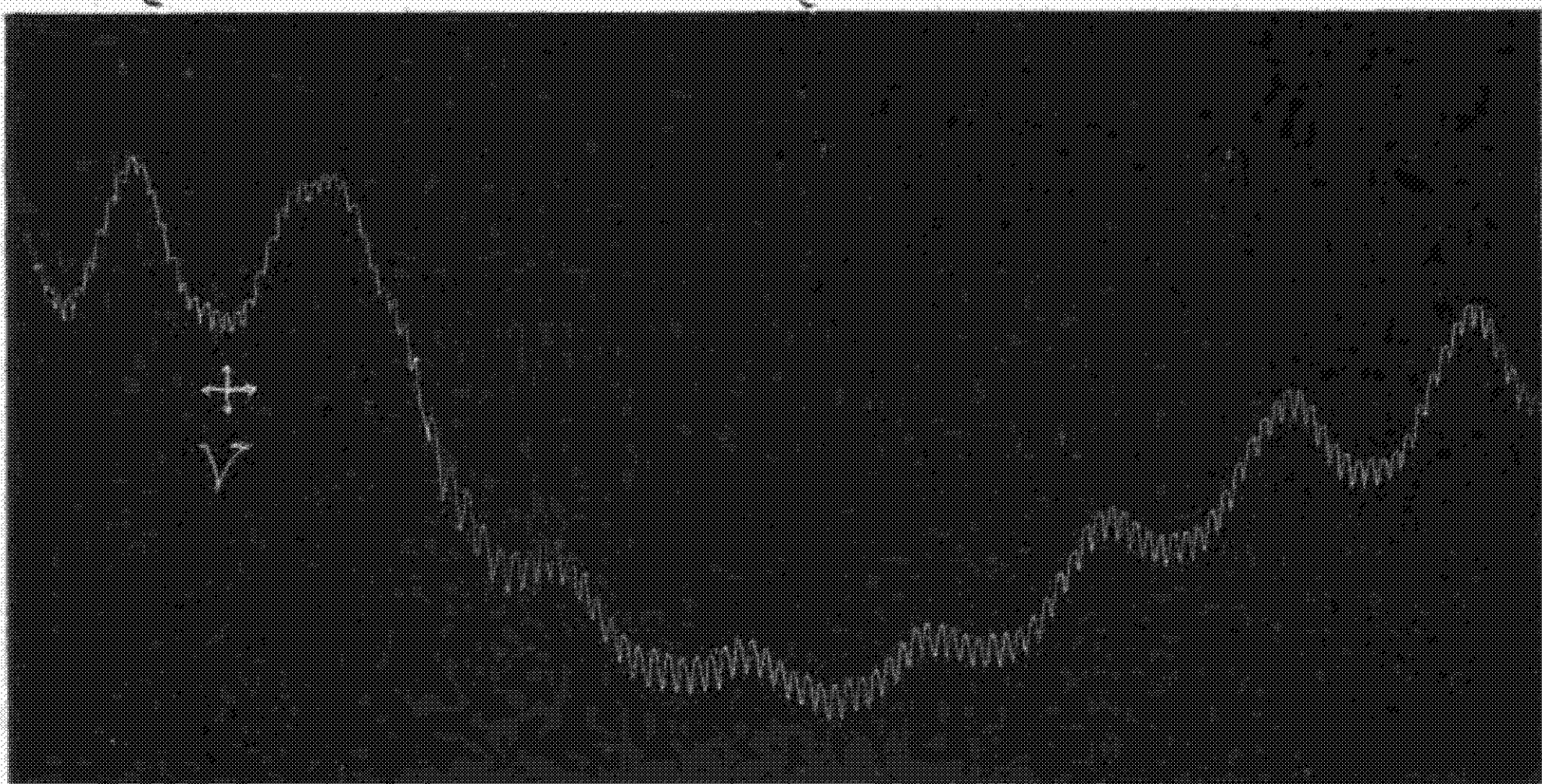
(1) Résultats chimiques et expérimentaux de quelques études sur la valeur thérapeutique et physiologique du Gui de chêne (Societé Thérapeutique, juin 1906).
(2) Compt. rend. Societé de Biol. XLIV, pag. 2.
(3) Arch. di Farm. sper. II parte, pag. 450 (1911).

vìsco. Salvo le più antiche, dovute a Macaire (1834) e a Reinsch (1860) e che riguardano la cosidetta *viscina* costituente fondamentale della pania, le successive sono appunto condotte in vista dell'applicazione terapeutica della pianta. Leprince [1] nel 1907 osserva che nel succo del visco esiste un'ossidasi, che può produrre l'alterazione dei preparati e oltre alla viscina, inattiva fisiologicamente, segnala un alcaloide, un glucoside e una materia resinosa, tutti attivi; ritiene che l'alcaloide sia un derivato pirrolico della formola $C_8H_{11}N$. Più tardi (1910) Lesieur [2] afferma che questo composto non è un ipo-, ma un ipertensivo. Tanret [3] nel 1907 ricava dalle bacche di *Viscum album* inosite e glucosio e levulosio e altri zuccheri. Chevalier [4] un anno dopo trova un alcaloide volatile, una sostanza resinosa e identifica i principi ipotensivi in due saponine, avvertendo che esse perdono la loro azione fisiologica quando si va per liberarle dai derivati metallici. Anche O. Barbieri [5] nel 1913 stabilisce che certi trattamenti chimici fanno perdere agli estratti di vischio la loro azione, ma nega che gli ipotensivi siano saponine e in ciò va d'accordo con Bonnamour e Niquet [6] che si occupano della questione qualche anno dopo (1918), stabilendo anche che i principi stessi non sono nè di natura acida nè di natura alcalina. Importante è poi un'osservazione dei due ultimi autori circa l'azione del vischio raccolto su piante diverse: il vischio parassita del melo sarebbe d'azione più pronta intensa e prolungata di quella del vischio di biancospino o di pioppo. Tale osservazione sta bene accanto ai risultati di numerose esperienze fisiologiche e chimiche di Crawford e Watanabe [7] i quali hanno stabilito con esattezza che molte specie di visco raccolte su diverse piante in California, agiscono fisiologicamente in modo tutt'affatto opposto di certe specie di visco d'Italia e d'Inghilterra ed esse contengono, difatti p-ossifeniletilammina. l'ipertensivo della segale cornuta.

(1) Compt. rend. Acad. *145*, pag. 940.
(2) Contribution à l'étude du Gui. Thèse de Paris, 1910.
(3) Compt. rend. Acad. *145*, pag. 1196.
(4) Loco cit.
(5) Arch. Farmacol. sper. vol. XIX, 30.
(6) Bull. Sciences. Pharmacol., XXV, 283.
(7) Journ. Biol, Chem., vol. XXIV, pag. 169 [1916].

Risulta da tutto ciò che il valore di un preparato di visco dipende essenzialmente dalle manipolazioni che ha subito e dalla specie della pianta usate. Non c'è dubbio che di questi dati non si è tenuto conto abbastanza — forse anche per la scarsità delle conoscenze chimiche intorno al vischio — nella preparazione dei prodotti farmaceutici, il cui uso, quindi, non ha potuto dare i risultati preconizzati dai farmacologici, che hanno sperimentato con semplici decotti o con i succhi di specie esattamente individuale di quella pianta.

Da diversi anni prima a Parma, poi a Firenze nei Laboratori universitari di Materia Medica da lui diretti, il chiariss. prof. G. Co-

ronedi va compiendo degli studi sopra l'azione fisiologica del *Viscum album*. Invitato da lui a fornigliene un preparato galenico, che pur conservando i pregi dei decotti o estratti acquosi, non ne abbia il difetto di contenere, insieme con i principi ipotensivi, una grande quantità di diverse altre sostanze inutili, dopo qualche saggio, mi son deciso a seguire il processo che qui descriverò brevemente e dal quale ho escluso l'impiego di ogni reagente chimico. Preziosa guida per separare i materiali ipotensivi dagli inerti, è riuscita per me la sensibilissima reazione fisiologica che offrono i primi; cioè man mano che ottenevo le diverse frazioni le sono andate saggiando rispetto alla pressione arteriosa del cane. Come dimostra il tracciato avuto in una delle esperienze, per la notevole caduta che subisce la pressione, la reazione suddetta riesce di straordinaria evidenza.

Ho sottoposto alla dialisi un decotto di foglie di visco fresco (essendo provato che quello secco è meno attivo) raccolto sui meli nel mese di febbraio: i principi ipotensivi attraversarono rapidamente la comune pergamena artificiale sciogliendosi nell'acqua pura e si possono, così, separare del tutto dalla maggior parte delle altre sostanze. I liquidi di diffusione concentrati a b. m. forniscono uno sciroppo giallo-bruno, che trattiene molta acqua: ad esso si aggiunge alcool a 96° finchè il liquido omogeneo, che da principio si forma, si divide in due strati. Lo strato inferiore è da scartare, perchè sciolto in siero fisiologico artificiale e iniettato in una vena di un cane non produce nessuna variazione nella pressione arteriosa. Lo strato superiore contiene il materiale utile: si concentra sino a sciroppo e su questo si ripete il trattamento con alcool. In tal modo si perviene a un preparato che alle prove farmacologiche ha fornito risultati pienamente soddisfacenti; e d'altra parte rappresenta un buon passo avanti verso l'isolazione dei principi ipotensivi del *Viscum album.*

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica, Laboratorio di Materia Medica del R. Istituto di Studi Superiori, ottobre 1919.

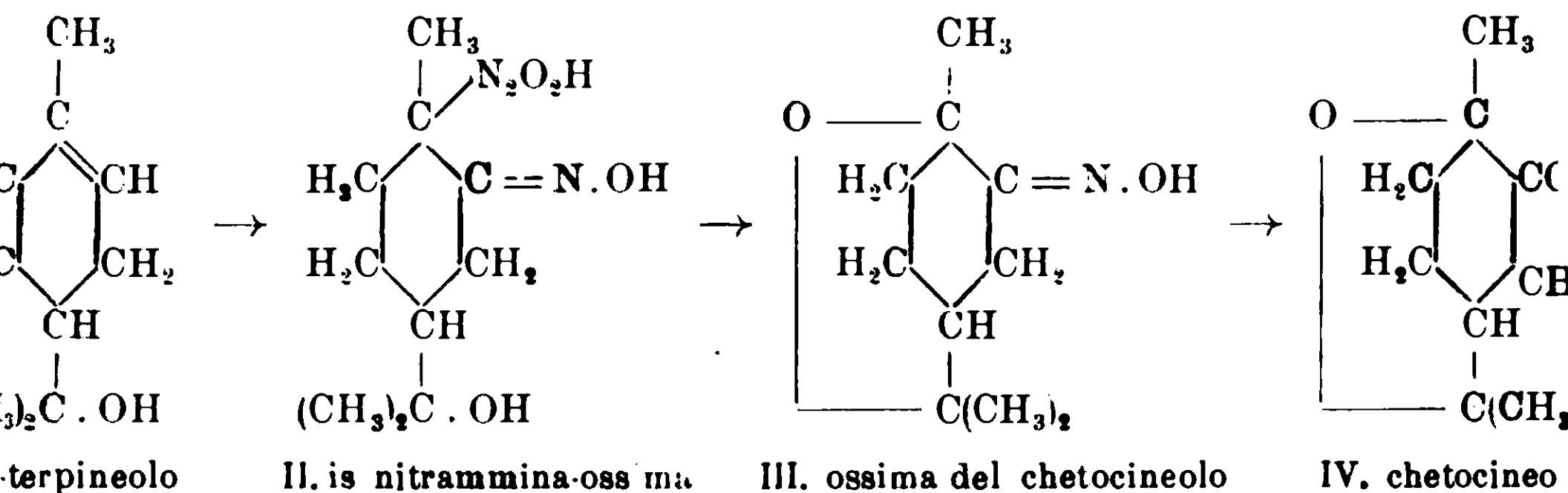
Azione farmacologica del Chetocineolo.

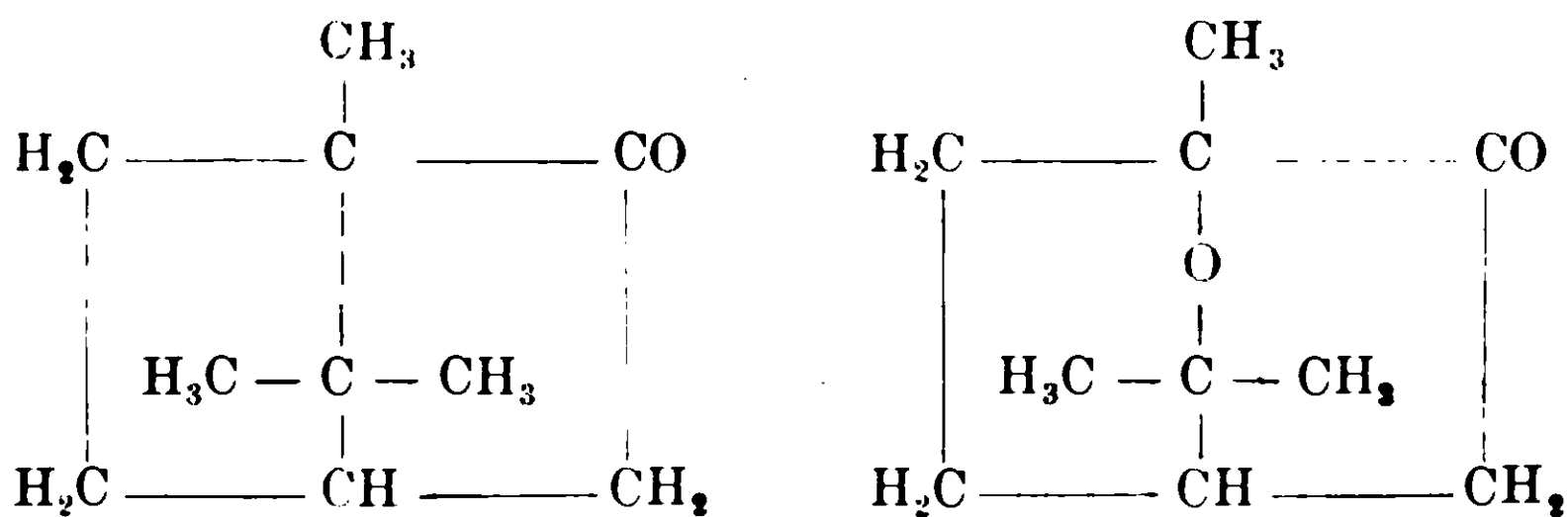
Nota di GUIDO CUSMANO.

Le ricerche intorno al cineolo o eucaliptolo (la cui scoperta risale al 1819), ricche di risultati nel campo della determinazione della sua struttura, delle sue relazioni con gli altri terpeni e dei metodi per riconoscerlo e dosarlo nelle numerose essenze naturali che lo contengono, sino al 1912 contano appena qualche tentativo infruttuoso [1] di prepararne derivati alcoolici o carbonilici. Solamente in

[1] Cfr. Rupe e Schlochoff, Berichte d. deut. ch. Ges., *38,* 1721 (1905).

quell'anno con A. Linari (¹) partendo dall'α-terpineolo e a traverso i composti II e III:

α-terpineolo → II. is nitrammina-ossima → III. ossima del chetocineolo → IV. chetocineolo

pervenni a uno dei possibili chetoni del cineolo (²).

Questo è una sostanza in cristalli tabulari incolori, che nella forma otticamente inattiva fonde a 42°, possiede un odore gradevole che rammenta quello dell'essenza di eucalipto e volatilizza rapidamente a temperatura ordinaria. Il suo comportamento chimico assomiglia a quello della canfora e del pinocanfone. Paragonando le formole della canfora e del chetocineolo:

appare chiaro che le due sostanze differiscono per la natura del « ponte » che unisce gli atomi di carbonio terziario e quaternario ed è singolare che questo latto — sperimentando dentro i limiti d'esistenza del ponte cineolico — non determini differenze nelle reazioni chimiche del chetocineolo, rispetto a quelle della canfora. Nel campo delle reazioni fisiologiche la differenza, però, si rivela:

(¹) Gazz. ch. it. XLII, I. pag. 1.

(²) In seguito ne ho descritto un secondo processo di preparazione. Ibid. XLIX, I, pag. 26 (1919).

difatti, mentre la canfora e molte altre sostanze con « ponte » di atomi di carbonio posseggono netta azione eccitante sul sistema nervoso centrale, il chetocineolo il cui « ponte » contiene in più un atomo d'ossigeno si comporta diversamente rispetto all'organismo animale.

Il chiariss. prof. G. Coronedi con grande cortesia mi ha concesso — e io gliene sono assai grato — di condurre uua ricerca preliminare sull'azione fisiologica del chetocineolo, nell'Istituto universitario di Materia Medica ch'egli dirige in Firenze.

Il chetone si presta bene a una simile ricerca, perchè possiede una notevole solubilità nell'acqua o nel siero fisiologico artificiale. Furono eseguiti saggi su rane e su cavie, iniettando loro sotto la cute del dorso, soluzioni all'1,5 % del chetone nel siero su detto.

Rane. — Il quadro generale d'azione su questi animali compare quasi subito dopo l'iniezione e costantemente è caratterizzato dai fenomeni seguenti, che espongo nell'ordine in cui essi si manifestano:

scomparsa completa dei movimenti spontanei, talora preceduta da incoordinazione dei medesimi;

persistenza dei movimenti riflessi, i quali, anzi spesso appaiono alquanto esagerati;

comparsa di scosse muscolari, talora circoscritte a singoli gruppi di muscoli, talora manifestantisi simultaneamente in vari gruppi e diffuse anche in tutto il corpo;

risoluzione muscolare completa e simultanea cessazione dell'attività riflessa. In questo stadio il cuore, messo alio scoperto, pulsa regolarmente e solo molto più tardi, se la dose iniettata è relativamente aita, esso finisce per arrestarsi.

L'intiero quadro fenomenologico si svolge entro un assai breve spazio di tempo, cioè circa in un quarto d'ora.

I fatti descritti si ottengono sperimentando con dosi di sostanza variabili dal 0,25 al 0,50 ‰ di peso corporeo. Impiegando dosi inferiori è possioile osservare la mancanza dei fenomeni che si verificano nella fase inoltrata del quadro, cioè non riescono evidenti che la scomparsa dei movimenti spontanei, la persistenza e l'eventuale esagerazione dell'attività riflessa e lo sviluppo delle scosse muscolari. In questo caso l'animale si rimette in breve periodo di tempo.

Cavia. — Nell'unica esperienza fatta su un animale a sangue caldo si ripete, in complesso, il quadro offerto dagli animali a sangue freddo.

Ad una cavia del peso di g. 340 si iniettano sotto la cute del dorso, per tre volte, alla distanza di 10', cc. 5 della solita soluzione di chetocineolo. Subito dopo la terza iniezione l'animale si mostra come intorpidito e i suoi movimenti divengono incoordinati e incompleti. In breve, da prima gli arti posteriori, poi gli anteriori appaiono paretici. L'animale giace inerte sul fianco incapace di riprendere la posizione normale. A quando a quando, questo stato generale depressivo è interrotto come da brevissimi attacchi convulsivi, caratterizzati da scosse muscolari generali, più evidenti negli arti; tali accessi compaiono in seguito a stimolazioni, anche lievissime, sulla superficie del corpo. Mentre si verificano questi fenomeni la respirazione procede e il cuore pulsa abbastanza regolarmente; dopo circa 20' l'animale comincia a fare tentativi per riprendere la posizione normale, ma essi provocano le solite scosse e convulsioni e ciò per la durata di un'altra ora. Infine l'animale si rimette perfettamente.

Quantunque le osservazioni farmacologiche qui esposte in succinto rivestano semplice carattere d'osservazioni d'orientamento, pure mi sembra lecito desumere che l'azione fisiologica del cineolchetone si esplichi sopratutto sui centri nervosi e particolarmente sul cervello che verrebbe colpito per il primo e più profondamente.

Credo superfluo insistere per illustrare la differenza, già di per sè cosi chiara, esistente tra l'azione fisiologica del chetocineolo e quella della canfora. La nota fisiologica caratteristica per quest'ultimo composto consiste essenzialmente in ciò che esso come afferma lo Schmiedberg nel suo classico Compendio di Farmacologia, agisce *eccitando sul sistema nervoso centrale.* Ora, il quadro di eccitazione psico-motoria, osservabile presso l'uomo e i mammiferi come effetto della canfora, non appare che in embrione come effetto del chetocineolo e per di più mascherato da un quadro in cui spicca, al contrario, il carattere di depressione dell'attività cerebrale. Ma la differente azione dei due chetoni si rende ancor più distinta per mezzo della rana, presso la quale, per il chetocineolo, manca quella fase iniziale d'azione curarica che in essa produce caratteristicamente la canfora,

impedendo lo sviluppo delle convulsioni che si osservano, invece, negli animali a sangue caldo cui si somministri questa sostanza.

È mia intenzione di valermi ancora del prezioso ausilio della reazione fisiologica per caratterizzare compiutamente il chetocineolo e, ove possa disporne in quantità sufficiente per operare sui cani, stabilire se esso si trasformi nel passaggio a traverso l'organismo vivente.

Firenze. — **Laboratorio di Chimica Organica, Laboratorio di Materia Medica del R. Istituto di Studi Superiori, ottobre 1919.**

Su una fluo-apatite del Lazio notevolmente ceritica.

Nota di I. BELLUCCI e L. GRASSI.

Nella massa del cosidetto « peperino », pietra da taglio comunemente usata per costruzioni, che si trova in strati abbastanza potenti nei dintorni di Marino e di Ariccia, in provincia di Roma, si rinvengono frequentemente inclusi dei noduli aventi dimensioni talora ragguardevoli.

Questi noduli si possono generalmente separare con relativa facilità dal resto della massa e sono spesso pregevoli per le varietà di minerali che contengono; può ben dirsi difatti che molti fra i più belli campioni di minerali del sistema vulcanico Laziale sieno stati estratti da tali inclusi.

È quindi naturale che le ricerche per il rinvenimento di specie mineralogiche ben cristallizzate sieno tuttora rivolte verso queste inclusioni che per la loro fragilità non rappresentano altro che un materiale di scarto, dal punto di vista dell'utilizzazione pratica del peperino.

In uno di tali noduli inclusi, proveniente da una cava sita nelle vicinanze del paese di Ariccia, abbiamo avuto occasione di osservare, distribuito in vari punti di esso, un bellissimo minerale verde che si presenta sotto forma di numerosi e piccoli aggruppamenti cristal-

lini, lucenti, a struttura fibro-raggiata, di colore verde smeraldo pallido. I principali componenti dell'incluso sono l'olivina e la biotite; quest'ultima in belle lamine lunghe 2-3 cm., che, col loro aggrupparsi ed incrociarsi formano delle cavità piene talora del minerale verde. Abbiamo riscontrato delle piccole geodi ove i cristalli aciculari verdi potevano osservarsi perfettamente sani.

Isolata accuratamente una piccola quantità di tali cristalli verdi, trasparenti, scelti fra quelli più belli e facilmente separabili, abbiamo cominciato a compiere su di essi alcuni saggi orientativi, sia di indole fisica che chimica. I risultati così ottenuti trovansi riassunti nella seguente tabella, ove sono messi in confronto con quelli corrispondenti, offerti dall'apatite, con i quali ultimi vengono quasi a coincidere perfettamente.

	Peso specifico	Comportamento al calore (cannello).	Assi ottici	Sistema cristallino	Segno ottico	Indice di rifrazione	Reazioni chimiche			Annotazioni
							con acido nitrico	soluzione nitrica + ac. solforico	soluzione nitrica + molibdato ammonico	
Minerale verde laziale	3.23 a 3.29	fonde difficilmente	uno	esagonale	negativo	fra 1.65 (bromonaftalina) e 1.63 (cloronaftalina)	solubile	Cristalli monoclini di gesso	rombo-dodecaedri gialli	Con acido nitrico lascia tenne residuo e svolge qualche bollicina gassosa
Apatite	3.10 a 3.22	fonde difficilmente	uno	esagonale	negativo	1.64	solubile	Cristalli monoclini di gesso	rombo-dodecaedri gialli	

N. B. — Il *peso specifico* é stato determinato per mezzo di liquidi pesanti e precisamente adottando la soluzione di formiato e malenato di tallio, proposta da Clerici (Rend. Acc. Lincei *16*, I. 191 (1907). Si raggiunge con questo metodo un grado di esattezza fino alla soconda cifra decimale.

L'*indice di rifrazione* fu determinato al microscopio col metodo suggerito pure da Clerici (Rend. Acc. Lincei *16*, I. 336 (1907); *18*. I. 351 (1909)).

La presenza dell'apatite fra i minerali dei nostri vulcani Laziali era già nota; essa vi è stata sempre trovata in piccolissima quantità e mai, a quanto noi sappiamo, colorata in verde. Così Zambonini [1] ricorda di avere rinvenuto nella località « Cappuccini » vicino ad Albano dei cristalli aghiformi di apatite, talvolta incolori, talvolta grigiastri.

L'apatite verde di Ariccia si presenta adunque con un colore finora non osservato nella regione Laziale e con una densità leggermente superiore a quella della comune apatite. Questi ultimi fatti ci hanno spinto a compiere sull'apatite stessa un'analisi chimica sistematica, i cui risultati riferiamo appunto nella Nota presente.

Purificazione del minerale verde. — Il minerale verde, così come può estrarsi meccanicamente, risulta mescolato con i principali componenti della massa dell'incluso, ossia con lamine di biotite e granelli di olivina. Difatti se nel minerale originario i cristalli formano degli aghi lunghi talora anche un centimetro, dopo l'estrazione, a causa della loro fragilità, essi non raggiungono più che la lunghezza di un millimetro; non si poteva quindi pensare ad una separazione basata, sia pure con l'aiuto del microscopio, sulla selezione ed estrazione dell'apatite verde, granulo per granulo. Abbiamo dovuto perciò sottoporre il minerale verde ad una purificazione rigorosa.

Una selezione iniziale venne tuttavia eseguita togliendo dapprima i granuli più grandi di minerali estranei, quindi levigando accuratamente la massa con acqua; rimanevano in tal modo in sospenzione, malgrado la loro notevole densità, le sottili laminette di biotite, mentre il rimanente materiale si deponeva rapidamente al fondo. Si potè così effettuare facilmente una discreta separazione, togliendo la maggior parte delle impurezze del materiale greggio.

Per operare un'ulteriore separazione del minerale siamo poi ricorsi all'impiego di liquidi pesanti, giovandoci a tal uopo delle preziose e dettagliate indicazioni che E. Clerici (loc. cit.) ha con speciale competenza dettato relativamente alla separazione meccanica dei minerali insieme mescolati. Come liquido pesante abbiamo scelto una miscela a parti eguali di soluzioni sature di formiato e di ma-

[1] Zeit. f. Krystall. *37*, 370 (1903).

lonato di tallio con la quale può raggiungersi una densità di poco superiore a 4 [1].

Per effettuare tali separazioni ci siamo avvalsi di un separatore cilindrico di vetro, appositamente costruito secondo il modello indicato per tale scopo dal Clerici [2].

Tenendo presente che determinazioni rigorose di densità avevano fornito per l'apatite in esame valori oscillanti fra 3,23 e 3,29 (vedi sopra tabella) abbiamo diluito la detta soluzione pesante in modo da portarla ad una densità leggermente superiore a 3,29.

In tal modo tutti i minerali presenti nella miscela, aventi densità superiori a quella dell'apatite verde, calavano al fondo della soluzione mentre l'apatite stessa ed i minerali più leggeri che l'accompagnavano venivano a galleggiare. Separata la parte pesante, andata a fondo, si diluiva ancora di pochissimo fino alla densità 3,23 per modo che affondassero i soli cristalli di apatite verde.

Ripetendo tali separazioni si è ricavato un materiale discretamente puro che abbiamo però dovuto sottoporre ad un'ultima ed accurata purificazione per privarlo specialmente di qualche cristallino di olivina che, presentando una densità pressochè eguale a quella dell'apatite, si era deposto al fondo, insieme a quest'ultima.

Approfittando del fatto che i cristalli di olivina si presentano con aspetto leggermente opaco e con colore verde un poco più intenso rispetto a quelli del tutto trasparenti dell'apatite in esame, abbiamo potuto, coll'aiuto del microscopio separare i primi, togliendo via anche quei pochissimi cristalli di apatite che mostravano un aspetto non perfettamente limpido.

Abbiamo in definitiva ricavato dodici grammi di apatite in minuti cristalli, perfettamente limpidi e trasparenti, di colore verde smeraldo chiaro. Osservati al microscopio con nicols incrociati, essi mostravano sulle facce del prisma esagonale, parallelamente allo spigolo della zona prismatica una perfetta estinzione retta. Dopo accurati lavaggi il prodotto venne seccato e finemente polverizzato in mortaio di agata.

(1) Ricordiamo che un cc. di acqua può sciogliere 7 gr. di formiato e 7 gr. di malonato di tallio, dando una soluzione che a 12° ha la densità 4,067, sulla quale il corindone (densità 4) galleggia nettamente (Clerici; l. c.).

(2) Rendic. Accad. Lincei *13*. I. 687 (1904); *14*, II. 585 (1905).

Analisi qualitativa. — Il minerale fu disgregato per fusione con carbonato sodico.

Al 3° gruppo dell'analisi si è ottenuto con l'ammoniaca un precipitato bianco, simile per il suo aspetto gelatinoso all'idrato di alluminio, leggermente colorato in giallo da tenui quantità di idrato ferrico. La soluzione debolmente cloridrica di questo precipitato ha dato a sua volta un leggero precipitato bianco cristallino per aggiunta di soluzione bollente di acido ossalico (presenza di terre rare).

Oltre all'acido fosforico ed al calcio, che risultarono i principali componenti, si sono rinvenute piccole quantità di ferro e di acidi fluoridrico e solforico.

Il minerale si scioglie in acido nitrico diluito, lasciando un tenuissimo residuo di fluoruro di calcio. Nella soluzione nitrica abbiamo ripetuta la completa ricerca sistematica delle basi e degli acidi, ottenendo gli stessi risultati ora indicati.

I componenti rinvenuti sono adunque:

Calcio	*ac. fosforico*
ferro	ac. fluoridrico
terre rare	ac. solforico

Trattasi perciò di un fluo-apatite contenente terre rare, nonchè piccole quantità di solfati e di ferro.

Analisi quantitativa. — Data la piccola quantità di materiale puro che avevamo a disposizione era necessario di farne il minore sciupìo possibile, cercando di effettuare i vari dosaggi l'uno in derivazione dell'altro, sullo stesso peso di sostanza. Come esporremo qui sotto abbiamo difatti compiuto le determinazioni di ben cinque componenti (calcio, ferro, terre rare, ac. fosforico, ac. solforico) nella stessa porzione di sostanza; soltanto per il dosaggio dell'ac. fluoridrico, presente nel minerale in quantità molto piccola, siamo stati costretti a compiere dosaggi indipendenti.

Acido fluoridrico. — Si determinò col classico metodo Penfield, partendo ogni volta da circa un grammo di sostanza e dosando l'acido cloridrico, liberatosi dal cloruro potassico, con soluz. $N/_{50}$ di idrato sodico.

Per compiere le altre determinazioni il minerale fu disgregato, entro ampio crogiuolo di platino, con leggero eccesso di carbonato sodico. Il prodotto della fusione venne esaurito con acqua all'ebollizione, ottenendo: 1) una soluzione A che, portata a volume, servì parte per il dosaggio dell'acido fosforico, parte per quello dell'acido solforico; 2) un residuo che sciolto in acido cloridrico diluito dette una soluzione B, completamente limpida, la quale, portata a volume, si impiegò a porzioni aliquote per il dosaggio del calcio e delle terre rare, nonchè del ferro.

Soluzione A:

Acido fosforico. La soluzione acidificata nettamente con acido nitrico fu precipitata col reattivo molibdico; il precipitato di fosfomolibdato ammonico raccolto e sciolto in ammoniaca venne riprecipitato con acido nitrico, trasformato in fosfato ammonico-magnesiaco [1] e pesato quindi come pirofosfato.

Acido solforico. La soluzione, acidificata con acido cloridrico venne precipitata con cloruro di bario. Il solfato di bario già pesato venne umettato con acido solforico e nuovamente arroventato; non si ebbe sensibile variazione di peso.

Soluzione B:

Ferro. Venne precipitato con il cupferron e pesato come Fe_2O_3.

Calcio e terre rare. È noto come in presenza di un grande eccesso di altri componenti (nel nostro caso il calcio), la precipitazione delle terre rare con acido ossalico offra degli incovenienti, sia perchè gli ossalati precipitano impuri, sia perchè i volumi delle soluzioni non si possono mantenere così concentrati da essere sicuri della completa precipitazione delle terre stesse. In tali casi è consigliato [2] di eseguire la precipitazione delle terre rare non con acido ossalico, ma sebbene con acido fluoridrico, al quale ultimo siamo ricorsi anche noi.

La soluzione venne precipitata a caldo con ammoniaca (distillata di fresco su calce viva); il filtrato messo in disparte per il dosaggio

(1) Autenrieth, Quantitative Analyse, Tübingen 1908 pag. 123.

(2) R. I. Meyer u. O. Hauser. Die Analyse der seltenen Erden u. der Erdsäuren. Collezione Margosches, voi. 14-15, 1912, pag. 236-237.

W. F. Hiliebrand. Analyse der Silikat-und Karbonatgesteine, Liepzig 1910, p. 141, 143, 146.

del calcio; il precipitato posto entro capsula di platino, insieme alle ceneri del filtro, venne per tre volte trattato con acido fluoridrico, evaporando ciascuna volta fin quasi a secchezza. Si riprese poi con acqua fluoridrica che lasciò indietro un residuo (fluoruri impuri delle terre rare) il quale raccolto su filtro venne ancora lavato con acqua fluoridrica, e posto entro piccola capsula di platino ove fu umettato con acido solforico concentrato. Evaporato l'eccesso di quest'ultimo, il residuo di solfati si sciolse in acido cloridrico e si precipitarono con ammoniaca gli idrati delle terre rare (questo filtrato si unì a quello sopra indicato, destinato al dosaggio del calcio). Quest'ultimo precipitato venne nuovamente sciolto in poco acido cloridrico, la soluzione evaporata a secco su b. m. ed il residuo riscaldato con pochi cc. di soluzione al 10 °/₀ di acido ossalico; si raccolsero così gli ossalati delle terre rare che vennero pesati come ossidi.

Prove in bianco da noi eseguite sopra miscele artificiali di molto cloruro di calcio in presenza di pochissimo cloruro di cerio ci condussero con questo metodo a risultati esatti [1].

Riportiamo qui sotto i risultati analitici ottenuti in due differenti analisi complete dell'apatite verde.

	I	II
P_2O_5	35,52	35.48
CaO	50,76	50.97
SO_3	2,58	2,59
Fl	3,39	3,45
FeO	1,96	1,88
Ossidi terre rare	5,21	5,17
	99,42	99,54

Riguardo alla natura delle terre rare interessava di compiere qualche ricerca, per quanto poteva permetterlo la tenue quantità (circa gr. 0,3) dei loro ossidi arroventati che avevamo riuniti dalle varie

[1] Il dosaggio delle terre rare fu da noi eseguito anche attaccando direttamente e per ripetute volte il minerale in esame con acido fluoridrico a caldo; il residuo ben lavato con acqua fluoridrica fu trattato con ac. solforico conc., procedendo poi per il resto come sopra. Hillebrand (loc. cit.) asserisce che con tale metodo si giunge a dosare esattamente un contenuto dei 0,03 °/₀ di terre rare partendo soltanto da due grammi di minerale.

determinazioni. L'insieme di questi ossidi, di aspetto polveroso e di colore bruno-cannella, venne sciolto in acido cloridrico concentrato in presenza di un po' di acqua ossigenata. La soluzione cloridrica fu evaporata a secco; il residuo ripreso con poche gocce di acido cloridrico e quindi con poca acqua venne saturato a 50°-60° con solfato sodico aggiunto a poco a poco, allo stato solido e finemeute polverizzato. Dopo un riposo di dodici ore si raccolse su filtro il tenue precipitato cristallino che si era prodotto (solfati doppi delle terre ceritiche); il filtrato trattato a caldo con ammoniaca e ossalato di ammonio rimase pertettamente limpido anche dopo molto tempo (assenza di terre ittriche).

È ben noto come questa storica separazione, fondata sulla molto differente solubilità dei solfati doppi di sodio e delle terre ceritiche di fronte a quelli corrispondenti delle terre ittriche, non sia quantitativa per tutte le terre rare, essendovi l'altro sottogruppo, quello del terbio, i cui solfati doppi si suddividono per la loro solubilità fra le terre ceritiche e le ittriche. Il saggio da noi eseguito dimostra tuttavia chiaramente che le terre rare contenute nella nostra fluoapatite sono di natura ceritica e non ittrica.

Abbiamo cercato ancora di approfondire maggiormente le indagini. Il precipitato cristallino dei solfati doppi di sodio e delle terre ceritiche si fece bollire con leggero eccesso di soluzione di idrato sodico [1]; gli idrati così formatisi si raccolsero su filtro e si lavarono bene con acqua calda. Una piccola porzione di tale precipitato gelatinoso si sciolse in pochi cc. di soluzione concentrata e calda di carbonato potassico, e vi si aggiunse acqua ossigenata e qualche goccia di ammoniaca, riscaldando: tanto il precipitato così formatosi che il liquido sovrastante assunsero un netto colore giallo-arancio (*cerio*) [2].

Il rimanente degli idrati rimasto ancora su filtro si sciolse in pochi cc. di acido cloridrico diluito. Questa soluzione cloridrica venne posta entro un tubo da saggio del diametro di 2,5 cm.; osservata di fronte ad un becco Auer con uno spettroscopio rivelò molto evidenti le righe di assorbimento tanto caratteristiche del *didimio*. La presenza di terre didimiche (Neo e Praseodimio)

(1) James, Journ. Americ. Chemic. Soc. *30*. 979 (1908).
(2) R. I. Meyer. Zeit. f. anorg. Chem. *41*. 110. (1904).

giustifica il colore cannella che dopo arroventamento hanno gli ossidi delle terre rare ricavati dalla nostra fluoapatite.

La stessa soluzione cloridrica, già osservata allo spettroscopio per il didimio, venne posta entro un robusto tubo da saggio che portava saldati attraverso le pareti, al fondo e lateralmente, due fili di platino, le cui punte si trovavano nell'interno del tubo stesso distanti poco più di due centimetri. Collegati i due fili di platino con un rocchetto di induzione si fecero così scoccare delle scintille elettriche attraverso la soluzione cloridrica, e si osservò con lo spettroscopio; non si potè però constatare con sicurezza il sistema di strie brillanti caratteristico dello spettro elettrico del lantanio, quale appariva nettamente sostituendo nello stesso tubo una soluzione cloridrica molto diluita di sale di lantanio puro. (1)

I risultati ottenuti con le nostre analisi quantitative ci conducono a fare delle considerazioni: 1° sulla presenza delle terre rare nelle apatiti, 2° sulla composizione speciale rivelata dalla fluo-apatite in esame.

1°). La presenza delle terre rare nelle apatiti non è certamente nuova. Essa ha una vecchia storia che può così cronologicamente riassumersi per sommi capi.

1846. — Wöhler (2) trovò che alcune apatiti di Arendal nella Norvegia contenevano inclusi meccanicamente ed in modo non uniforme dal 2 al 3 % di minutissimi cristallini formati da fosfato di cerio, minerale che egli chiamò « criptolite », ma che poi, molti anni più tardi, fu dimostrato dal Mallard (3) non essere altro che monazite. Trattavasi in ogni modo di inclusioni.

1848. — Scheerer (4) rinvenne in alcune apatiti della Norvegia meridionale fino al 5 % di Ce_2O_3. L'esame microscopico escluse che si trattasse di inclusioni di criptolite. Però non tutti i cristalli delle suddette apatiti erano perfettamente omogenei giacchè lo stesso Scheerer e più tardi Brögger (4) vi notarono delle zone di una so-

(1) Nè poteva tentarsi la reazione del « bleù di lantanio » con lo jodio [Biltz, Ber. *37.* 719 (1904)], perchè è noto che essa fallisce in presenza di altre terre rare, e specialmente in presenza di cerio.

(2) Poggond. Annalen *67*, 424.

(3) Bullet. Soc. miner. de France *10*, 236.

(4) Vedi Brögger, Zeit. f. Krystall *16*, 70 (1890).

stanza bruna molto ricca in cerio; tuttavia anche i cristalli completamente trasparenti si mostrarono ceriferi. Onde, se la elevata percentuale riferita dallo Scheerer può mettersi in dubbio, spetta a questo A. il merito di avere per primo constatato l'esistenza del cerio nelle apatiti.

1851. — Weber [1] trovò traccie di cerio e di ittrio nell'apatite di Snarum [1].

1866. — De Luna [2] osservò traccie di cerio nei cristalli dell'apatite di Jumilla.

1879. — Cossa [3] rinvenne traccie di metalli ceritici in 26 campioni di apatite (di cui soltanto tre o quattro italiane) tanto che egli ritenne di poterli sempre considerare come presenti nelle apatiti [4].

1899. — Flink [5] ha rinvenuto nell'apatite di Narsarsuk il 3,36 % di ossidi ittrici e l'1,52 % di ossidi ceritici, nell'insieme il 4,88 %, vale a dire un contenuto relativamente elevato di terre rare. Sarebbe questo il primo caso bene accertato di soluzione solida tra fluo-apatite ed ortofosfato di ittrio e di cerio, quantunque anche in esso la prova dell'omogeneità del materiale analizzato non appariva del tutto complèta, dato che i cristallini studiati erano opachi o smaltoidei.

1905. — Zambonini [6] identifica spettroscopicamente il praseodimio in un'apatite del Biellese.

1915. — La questione della esistenza o meno di apatiti nelle quali il calcio sarebbe parzialmente sostituito dal cerio rimaneva pertanto indecisa; occorrevano nuove indagini sui materiali di Schee-

(1) Poggend. Annalen *84*, 306.

(2) Compt. Rendu *63*, 220.

(3) Gazz. chim. Ital. *9*. 118.

(4) Cossa (loc. cit.) ha rinvenuto traccie di terre ceritiche anche nelle ceneri di ossa. La presenza delle terre rare nelle apatiti e nelle ceneri d'ossa fa ricordare che le terre rare si rinvengono spesso in natura salificate dal radicale fosforico. Basti ricordare, a lato dello xenotimo o spato di ittrio PO_4Y (uno dei principali minerali delle terre ittriche), la monazite PO_4Ce che, diffusa nelle sabbie monazitiche, rappresenta certamente la sorgente più abbondante di terre rare. Rammentiamo anche che Horner (Chem. News, *26*, 109, 285, 1875) ha caratterizzato spettroscopicamente il didimio in alcuni piromorfiti dell'Inghilterra.

(5) Zeit. f. Krystall. *34*, 681 (1901).

(6) Zeit. f. Krystall. *40*, 223.

rer e di Flink, ovvero affrontare in proposito delle esperienze sintetiche. Zambonini [1] con un lavoro che rimarrà indubbiamente classico nella storia della chimica mineralogica « sulle soluzioni solide dei composti del calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle terre rare » ha per l'appunto affrontato sinteticamente tale interessantissimo problema. Questo A. ha studiato la formazione di cristalli misti, sia per via umida che per fusione, fra svariati sali, da un lato alcalino terrosi (e di piombo), dall'altro ceritici od ittrici. Fra i primi trovansi anche le apatiti e più precisamente le cloro-apatiti.

Fondendo insieme 3 gr. di $Ca_3(PO_4)_2$, 2 gr. di $CePO_4$ e 6 gr. di $CaCl_2$ e mantenendo la massa fusa intorno a 1100° per 6 ore, lo Zambonini ha potuto isolare dei cristallini omogenei di apatite contenenti l'8 % di $CePO_4$; prolungando tale riscaldamento per 24 ore è giunto ad ottenerli col 13 % di $CePO_4$.

Così, con esperienze analoghe, ha potuto ottenere dei cristalli aghiformi di cloroapatite, sempre limpidi e trasparenti, con un contenuto del 9 % di $DiPO_4$ ed altri con il 6,3 % di YPO_4.

Le esperienze dello Zambonini, eseguite con grande rigore per quanto riguarda la selezione allo stato puro dei materiali ricavati dalle fusioni, confortate da un continuo parallelismo di determinazioni chimiche e cristallografiche, hanno posto fuori di dubbio la capacità che posseggono i composti delle terre rare di formare cristalli misti con quelli corrispondenti del calcio, bario, stronzio e piombo. La miscibilità è risultata ora completa, ora soltanto assai estesa, ora infine molto limitata; essa appare di carattere quasi generale, però i composti dell'ittrio, a parità di condizioni sperimentali, sembrano dare cristalli misti con i corrispondenti composti dei metalli alcalino-terrosi con maggiore difficoltà e più limitamente di quelli del gruppo del cerio.

Dopo quanto abbiamo ora ricordato, la presenza delle terre rare nella nostra fluo-apatite del Lazio non offre novità se non per l'elevata percentuale (5,2 %) con cui esse vi si rinvengono, percentuale che trova riscontro soltanto nell'apatite estera di Narsarsuk, ove il Flink (loc. cit.) ha rinvenuto il 4,88 % di terre rare (tenendo in disparte per la sua incerta omogeneità l'apatite norvegese, nella

[1] Rivista di mineralogia e cristall. italiana *45 46*, 3.

quale abbiamo detto che Scheerer ha riscontrato il 5 % di ossidi ceritici).

Nelle apatiti italiane non si erano difatti riscontrate finora che tracce di terre rare, rivelate quasi sempre nel loro contenuto didimico con la sola analisi spettrale. Così il Cossa (loc. cit.) ricorda di avere identificato spettroscopicamente le linee del didimio in un'apatite, bianco-giallognola, proveniente da Grottaferrata, da una regione cioè del Lazio vicinissima a quella in cui è stata rinvenuta la nostra fluo-apatite.

La presenza delle terre rare giustifica anche la densità un po' superiore della nostra fluo-apatite, rispetto a quella delle comuni apatiti (3,22) [1].

2°). Per quanto riguarda la composizione centesimale della fluoapatite da noi esaminata è naturale che essa, per il suo contenuto di terre rare, di acido solforico e di ferro, debba discostarsi notevolmente da quella qui sotto riportata che si calcola per la fluo-apatite tipica $3Ca_3P_2O_8$, $CaFl_2$:

P_2O_5 42,23 % CaO 55,60 % Fl 3,76 %

Prescindendo del resto anche dal contenuto dei detti materiali estranei, è noto come la composizione delle apatiti per sè stesse sia in generale molto variabile e giunga talora a distanziarsi notevolmente da quella delle alogeno apatiti tipiche ora ricordate. Sono state infatti rinvenute alogeno-apatiti molto più povere in cloro e fluoro di quello che richiederebbe la teoria.

Da esperienze sintetiche compiute dallo Zambonini [2] è risultato poi che la cloro-apatite $3Ca_3P_2O_8$, $CaCl_2$ possiede la proprietà di dare soluzioni solide in proporzioni considerevoli con il suo componente $Ca_3P_2O_8$. In generale può perciò dirsi che a lato delle apatiti cosidette tipiche, indubbiamente esistenti [3], se ne trovano molte altre, spesso magnificamente cristallizzate, nelle quali vi è o un eccesso di ossido di calcio od invece un eccesso di fosfati.

(1) Zambonini loc. cit., p. 112.

(2) Rivista di mineralogia etc., loc. cit. p. 105.

(3) Vedi in proposito il lavoro di Amadori « Sulla composizione delle piromorfiti ». Gazz. Chim. Ital. *49*. 38, (1919).

Oltre di ciò, fondandosi sull'analisi di molte apatiti naturali si ammette oggi che in esse il fluoro od il cloro possano essere isomorficamente sostituiti dai gruppi: O; $(OH)_2$; CO_3:

$$3Ca_3P_2O_8 , Ca(Cl_2 , Fl_2 . O , (OH)_2 , CO_3).$$

Una parte considerevole del calcio può essere inoltre nelle apatiti naturali sostituita dal manganese (mangano-apatiti) [1].

Di fronte a questa così ampia variabilità di composizione delle apatiti, in rapporto con l'estesa facoltà che queste hanno dimostrato di dare origine a soluzioni solide, non può certo recare sorpresa se in quella da noi analizzata siasi rinvenuta una certa quantità di ossido di ferro FeO, che, a somiglianza dell'ossido MnO, può entrare a sostituire parte del CaO.

A quanto noi conosciamo riesce tuttavia nuova, per il suo elevato valore, la presenza, riscontrata nella nostra apatite, dell'acido solforico (2,58 % di SO_3 pari a 4,39 % di SO_4Ca). Potrebbe porsi il gruppo SO_4 a lato di quello CO_3 nell'ultima formola generale qui sopra riportata, aumentando il numero dei gruppi che possono sostituire gli alogeni; a far ciò indurrebbero numerosi esempi tratti dalla chimica mineralogica, ove il cloro è sostituito dal radicale solforico: basti ad es., ricordare l'analogia fra Haüynite e Sodalite.

Ma poi, prescindendo dalla sostituzione degli alogeni, allo stato attuale delle conoscenze niente ci vieta di ammettere che l'ortofosfato di calcio sia in grado di dare, sia pure entro ristretti limiti, soluzioni solide con il solfato di calcio, con che si avrebbe la sostituzione del gruppo PO'''_4 con quello SO''_4. Senza uscire dal campo delle apatiti questa sostituzione non appare certo di entità maggiore di quella sperimentalmente assodata dallo Zambonini per cui il fosfato di calcio (di un elemento cioè bivalente) è in grado, entro vasti limiti, di dare soluzioni solide con i fosfati delle terre rare (di elementi cioè trivalenti).

Comunque interpretati restano peraltro i risultati delle analisi da noi eseguite a provare l'esistenza in natura di una fluo apatite

(1) Doelter, Handbuch der Mineralchemie, III, 3, p. 331 (1914).

avente un contenuto di terre rare così elevato quale ancora non era stato constatato che in una o forse due apatiti estere.

Abbiamo lasciato in dono al Museo mineralogico della R. Università di Roma un nodulo che ancora conservavamo, estratto dal peperino di Ariccia e mostrante qua e là nella sua massa la fluoapatite verde da noi analizzata.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

Osservazioni sul guano della Sardegna

Nota di M. GIUA.

Da vario tempo è conosciuta in Sardegna l'esistenza di piccoli depositi di guano di pipistrello, localizzati in grandi grotte scavate generalmente nella roccia calcarea.

Il Lamarmora [1], nella sua opera classica sulla Sardegna, accenna alla presenza di questa materia fertilizzante. Le ricerche chimiche sulla composizione del guano di pipistrello della Sardegna sono assai numerose; basta ricordare quelle antiche di Francesco Selmi e G. Missaghi [2], di G. Paris [3] e, recentemente, di R. Binaghi [4].

La varietà dei campioni analizzati ha mostrato la presenza di guano prevalentemente ammoniacale; a questa conclusione è giunto anche il Binaghi analizzando vari campioni di guano di pipistrello della provincia di Cagliari.

Queste mie brevi osservazioni non vertono sulla vera natura del guano di Sardegna, natura assai svariata e non completamente conforme alle conclusioni dei chimici che hanno analizzato campioni prelevati casualmente.

Nelle grotte più o meno profonde, che si trovano numerose in Sardegna, il deposito di guano non offre affatto un carattere di omo-

[1] A Lamarmora: Itineraire de l'Ile de Sardaigne, voi. II, p. 78 (1860).
[2] Nuovo cimento, 1855, I, 25.
[3] Le stazioni sperimentàli agrarie, *32*, 176 (1899).
[4] Ibid. *42*, 195 (1909).

geneità. In uno stesso deposito — di *giacimento* non è il caso di parlare — si notano subito differenze notevoli nella composizione chimica, passando facilmente dal guano in prevalenza ammoniacale a quello fosfatico, quasi privo di azoto organico.

Poco tempo fa ho avuto occasione di studiare alquanto minutamente la composizione chimica di un deposito di guano di pipistrello situato nella grotta di Borutta (Sassari) poco distante dal paese omonimo. Questa grotta, che è profonda circa 120 m. è costitituita da due gallerie di cui una laterale strettissima disposta ad arco rispetto a quella principale assai più larga (circa 15 m.). Il guano, sia nel colore che nella pesantezza, presenta caratteri diversi a seconda della profondità a cui si escava.

In una Tabella a parte riporto alcune analisi da me eseguite su vari campioni di guano, insieme ad una materia argillosa azotata fosfatica. Questi campioni sono stati prelevati da me direttamente; durante l'escavazione e a più riprese, sopratutto in vicinanza delle pareti della grotta, la mia attenzione è stata attratta dalla presenza di una materia bianca, facilmente disgregabile, molto leggiera ed untuosa al tatto.

Questa materia bianca si riscontra spesso scavando nel guano di formazione recente, alla profondità di 1-2 metri; si presenta sotto forma di piccoli banchi, qualche volta di filoni. Detti filoni sono assai spessi e piuttosto profondi in vicinanza delle pareti della grotta, la quale ultima, come ho già accennato, è scavata completamente nella roccia calcarea.

Dall'analisi chimica è risultato ohe questa materia bianca non è altro che fosfato tricalcico, con quantità più o meno grandi di carbonato di calcio, e di silice, oltre a traccie di ossido di ferro, di alluminio e di magnesio. Manca quasi affatto d'azoto: con i comuni reattivi si riesce però a svelare la presenza di piccole quantità di nitrati.

Questo fosfato di calcio, che è senza dubbio simile alla comune *fosforite,* proviene dall'azione dell'acido fosforico contenuto nel guano di formazione recente oppure dall'azione del fosfato ammonico sul carbonato di calcio, come si può desumere facilmente dalla sua localizzazione in vicinanza della roccia calcarea. Tale reazione chimica viene favorita dall acqua che filtra dalla stessa roccia e che facilita

inoltre l'eliminazione graduale dei composti ammoniacali già presenti nel guano.

Questo fatto mi sembra degno di essere ricordato, per quanto già da tempo sia stata notata la presenza di fosfato di calcio e di alluminio (*minervite*) nei depositi d'alcune grotte della Tunisia e del Tonkino.

Il De Lannay (1), nel suo grande Trattato di mineralogia e geologia, ricorda gli studi di Armand Gautier e di Ad. Carnot sopra alcuni materiali fosfatici, provenienti da giacimenti di guano situati in grotte pure scavate nella massa calcarea.

Una di queste grotte, detta della Minerva, è ricca particolarmente di fosfato di calcio e di alluminio unitamente ad una terra fosfatica contenente dal 2 al 18 % di acido fosforico. E altri dati potrei ricordare, che si possono desumere dall'opera citata dal De Lannay.

La presenza del fosfato di calcio quasi *puro*, da me osservato nella grotta di guano di Borutta, porta certamente una conferma alla ipotesi che molti giacimenti fosfatici prendano origine da depositi precedenti di guano (2).

Circa i metodi seguiti nella esecuzione delle analisi qui appresso riportate credo inutile soffermarmi particolarmente, data la loro semplicità. Per l'analisi della materia bianca fosfatica dirò solo che il calcio è stato precipitato sotto forma di ossalato e l'acido fosforico sotto forma di fosfato ammonico magnesiaco. La determinazione dell'anidride carbonica è stata eseguita facendola assorbire da una soluzione di potassa caustica.

Dato lo scopo di questo mio breve lavoro non ho creduto opportuno fare una determinazione quantitativa degli ossidi di ferro o di alluminio, che ho dedotto per differenza.

(1) Traité de Metallogénio. Gites mineraux et metallifères — vol. I, pag. 713 — Paris, 1913.

(2) Cfr. De Lannay: op. cit., vol. I, pag. 647.

Analisi del guano della grotta di Borutta.

Numero dell'analisi	MATERIALE	Acqua %	Azoto totale %	Acido fosforico totale %
1	Argilloso, assai diffuso. . . .	33.5	1.03	0.98
2	Rossiccio, piuttosto argilloso . .	24.7	1.84	9.89
3	» ricco di carbonato di calcio.	28.2	1.87	13.63
4	» » » » » »	22.5	2.36	13.05
5	Argilloso	25.6	1.42	1.79
6	Bruniccio, colto alla superficie . .	—	1.86	9.66
7	» » » » . .	—	—	7.04
8	Rossiccio, ricco di carbonato . .	—	1.95	12.86
9	» » » » . .	28.75	—	19.84
10	» » » » . .	—	—	5.82
11	» » » » . .	—	—	10.75

Composizione chimica della fosforite.

Acqua	7.00	%
Fosfato tricalcico	76.59	»
Carbonato di calcio	7.20	»
Silice	5.14	»
Ossido di ferro, di alluminio, ecc.	4.07	»

Sassari. — Laboratorio di chimica generale della R. Università.

Sintesi degli acidi naftil-lattici e naftil-cinnamici.

Acido β-(β-naftil)-β-fenil-lattico.

Nota II. di REMO de FAZI.

In una prima Nota [1] ho descritto come si possa ottenere per sintesi l'acido β-(α-naftil)-β-fenil-lattico e l'acido β-(α-naftil)-cinnamico.

In questa Nota continuo tale studio estendendolo alla sintesi di un'altra serie di derivati dell'acido lattico e cinnamico, che si ottengono anche molto facilmente per azione del bromo-acetato di etile sul β naftil-fenil-chetone: questo composto si comporta nel modo del tutto simile all'α-naftil-fenil-chetone.

Se si fa reagire il bromo-acetato di etile sul β-naftil-fenil-chetone. in soluzione benzenica, in presenza di polvere di zinco, si ottiene un prodotto che decomposto con acqua acidulata dà l'etere etilico dell'acido β-(β-naftil) β-fenil-lattico.

La reazione va in modo analogo allo schema di equazioni già riportato nella I Nota (pag. 243). Questo etere saponificato con idrato di potassio disciolto in alcool metilico dà l'acido β-(β-naftil)-β-fenil-lattico.

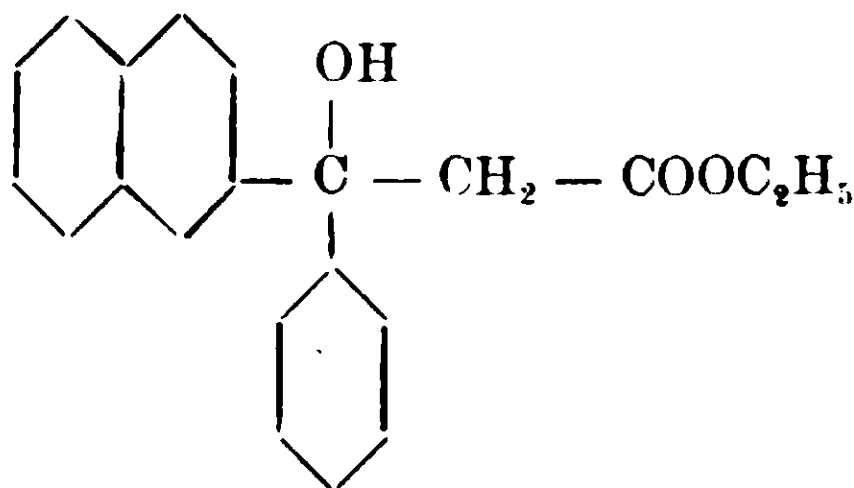
Come ho già accennato nella prima Nota queste sintesi rendono possibili quelle di altri composti analoghi.

Era mio desiderio di completare le ricerche su questi acidi dai quali è possibile ottenere i naftil-indoni e i naftindoni, scopo dei miei studi. Però mi trovo ancora nell'impossibilità di continuare tale lavoro, e preferisco intanto pubblicare i primi risultati ottenuti

[1] Gazz. Chim. Ital., *49*, a, 242 (1919).

PARTE SPERIMENTALE.

Etere etilico dell'acido β-(β-naftil-)β-fenil-lattico.

$$C_{10}H_7 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle OH}{C}} - CH_2 - COOC_2H_5$$

Il β-naftil-fenil-chetone è stato ottenuto col metodo già descritto nell'altra nota, e purificato per successive cristallizzazioni dall'alcool etilico. Si ottiene così quasi puro e fonde allora a 82°.

Si disciolgono 20 gr. di β-naftil-fenil-chetone e 15 gr. di bromo acetato di etile in 100 cc. di benzolo, disseccato molto bene su sodio; e si aggiungono poi gr. 8 di zinco in granuli.

La reazione si fa a b. m. in un pallone a collo lungo, di almeno 500 cc. di capacità, unito a un buon refrigerante a ricadere che termina con un tubo a cloruro di calcio.

Dopo appena tre o quattro minuti che il liquido entra in ebollizione s'inizia la reazione che continua rapidamente e con una certa vivacità, tanto che è necessario seguirla con molta attenzione.

Il liquido da incoloro, diviene dapprima di colore giallo e poi quasi subito grigio scuro e nero. Finita la reazione si lascia bollire ancora per circa un'ora, poi dopo aver raffreddato si decompone con acido solforico diluito, e si separa la soluzione benzenica dalla acquosa. Quindi la soluzione benzenica si agita ben bene con acido solforico diluito, e si lava poi due o tre volte con acqua: si filtra e si distilla il solvente. Rimane così un olio di colore giallastro, che anche dopo quindici giorni non cristallizza. Si discioglie in molto alcool etilico: dopo parecchi giorni incominciano a depositarsi piccole e sottili lamine bianche che fondono a 106-108°. Ricristallizzate dall'alcool etilico si ottengono lamine bianche, ben formate, che fondono a 114-115°.

La sostanza disseccata a 100° si analizza:

Sostanza gr. 0,1490 CO_2 gr. 0,4298 H_2O gr. 0,0852.

Donde %:

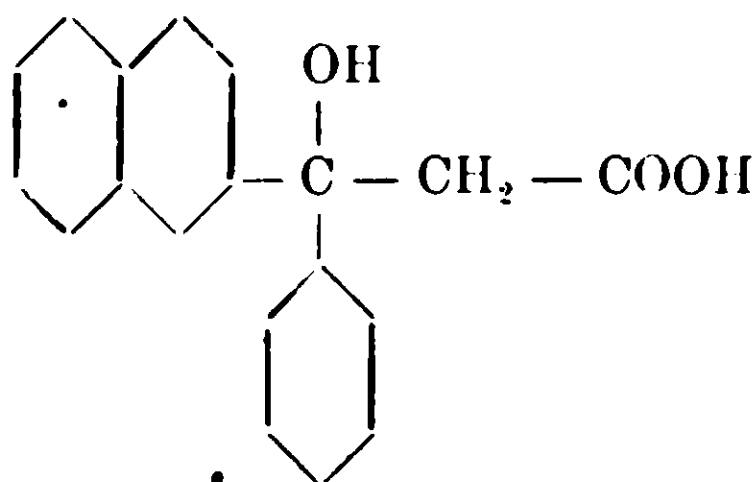
Calcolato per $C_{21}H_{20}O_3$: C 78,80; H 6,20.

Trovato: C 78,67; H 6,40.

Per avere un buon rendimento in etere etilico dell'acido β-(β-naftil)-β-fenil-lattico è necessario adoperare recipienti e sostanze ben esenti di umidità, poichè ho notato che la presenza di tracce di acqua è dannosa alla reazione.

L'etere etilico dell'acido β-(β-naftil)-β-fenil-lattico dà con acido solforico concentrato una intensa colorazione verde con forte fluorescenza verde.

Acido β-(β-naftil-)β-fenil-lattico.

OH
|
— C — CH_2 — COOH
|

Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido β-(β-naftil)-β-fenil-lattico in 50 cc. di alcool metilico contenenti **15** gr. di idrato di potassio. Si fa bollire a ricadere per sei ore.

La soluzione dalla colorazione gialla passa al colore arancio. Si raffredda e dopo si aggiunge acido cloridrico fino a reazione leggermente alcalina: si distilla l'alcool metilico, si raffredda di nuovo, e si estrae con etere. La soluzione acquosa si lascia a b. m. fino a che non è evaporato tutto l'etere rimasto disciolto.

Quindi si raffredda e si acidifica con acido cloridrico diluito. Precipita allora uno sostanza in fiocchi bianchi che così impuri fondono a 210-215°.

Ricristallizzati più volte dall'alcool etilico si ottengono fini aghi bianchi che fondono a 225-226°.

La sostanza si dissecca a 100° e si analizza:

Sostanza gr. 0,1582; CO_2 gr. 0,4525; H_2O g. 0,0846.

Donde %:

Calcolato per $C_{19}H_{16}O_3$: C 78,08; H 5,82.

Trovato: C 78,01; H 5,98.

L'acido β-(β-naftil)-β-fenil-lattico, così ottenuto, dà con acido solforico concentrato una colorazione verde smeraldo, che passa subito al giallo bruno con intensa fluorescenza verde.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

Studi intorno agli indoni.
β-Fenil-indone e difenil-truxoni [1].

Nota III. di REMO de FAZI.

Come ho già pubblicato in altra Nota [2], l'acido β-difenil-lattico, per azione dell'anidride fosforica non dà il β-fenil-indone: si comporta perciò in modo differente dell'acido α-fenil-β-difenil-lattico [3], che dà l'α-β-difenil-indone.

Ho seguito quindi un'altra via per ottenere il β-fenil-indone. L'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico dà per azione dell'acido solforico concentrato quella caratteristica colorazione verde-smeraldo, che io ho notato per la prima volta, e che secondo la mia ipotesi, dànno quei derivati degli acidi lattici e cinnamici capaci di fornire gli indoni.

[1] Avevo inviato alla stampa questa Nota, quando ho letto nel fascicolo di settembre del "Journal of Chemical Society" giunto a Roma il 20 ottobre, un riassunto di una Nota di Stoermer sugli acidi truxillici e i trnxoni pubblicata nel Berichte (1919), *52,* 1255. Non ho letto ancora la Nota originale perchè non ho potuto avere tale fascico'o. Per quanto ho appreso dal "Journal of Chemical Society" rendo noto che iniziai degli studi su questo argomento dal 1915 e sui Rendiconti dolia Società Chimica Italiana del marzo 1915 voi. VII, fascicolo I, pag. 20 pubblicai una Nota preliminare, su i difenil-truxoni e sui prodotti di disidratazione dell'acido β-difenil-lattico, che ho completato nel 1916.

Parte di tale argomento viene trattato dallo Stoermer come nuovo e senza ricordare i miei precedenti lavori.

[2] Gazz. Chim, Ital. *45*, *b*, 1.

[3] Gazz. Chim. Ital. *45*, *a*, 552.

Si fa reagire a freddo, l'acido solforico concentrato sull'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, che passa in soluzione colorandola in verde-smeraldo. Se si versa il liquido nell'acqua raffreddata con dei pezzi di ghiaccio, si deposita il prodotto della reazione in fiocchi di colore arancio. Questo, filtrato e cristallizzato dall'alcool etilico si scolora quasi completamente e dopo successive cristallizzazioni si nota che è formato da due composti i quali si riescono a separare per la loro differente solubilità nell'alcool etilico. Uno fonde a 209-211°; l'altro a 252-253°, entrambi di colore bianco e che non dànno alcuna reazione colorata con l'acido solforico concentrato [1].

Queste prime proprietà mi fecero pensare che nessuno dei due composti ottenuti fosse il β-fenil-indone. Inoltre dalle acque madri di cristallizzazione dei due composti, colorate intensamente in arancio, dopo svaporazione non si riesce ad ottenere che una piccola quantità di sostanza rosso-arancio ed ancora un poco degli altri due prodotti.

La sostanza colorata in rosso arancio dà con acido solforico concentrato una bella colorazione verde-smeraldo.

Perciò tentai di ottenere un poco di questo prodotto per potere dimostrare che era il β-fenil-indone.

Dopo moltissimi tentativi mi accorsi che questo composto colorato si ottiene in maggiore quantità, sebbene sempre però piccolissima, se si ha la precauzione di evitare forte sviluppo di calore quando si versa la soluzione solforica nel ghiaccio.

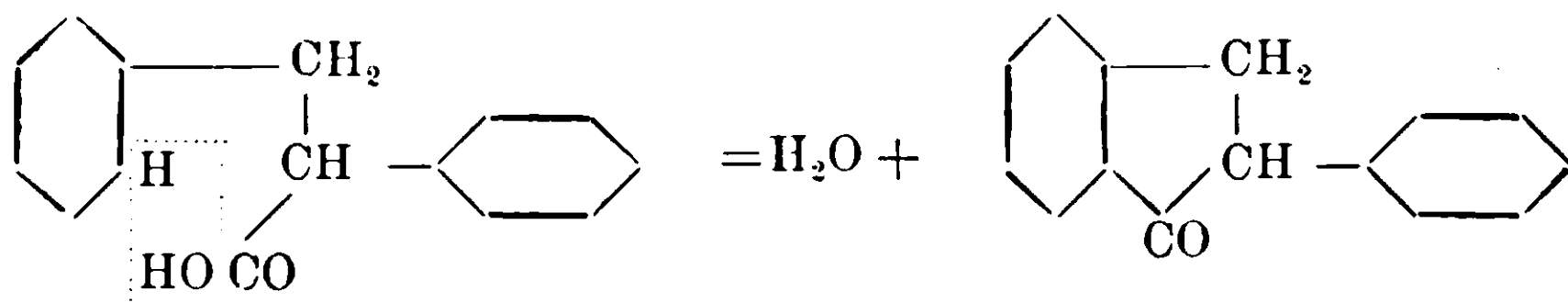
La trasformazione del composto colorato negli altri due bianchi viene diminuita agitando in poco alcool etilico, a freddo, il prodotto grezzo della reazione. Il solvente discioglie specialmente la sostanza colorata perchè più solubile e dopo aver svaporato la soluzione, a temperatura ordinaria e a pressione ridotta, resta una piccola quantità di sostanza rosso-arancio il cui punto di fusione è 69-71°.

Difficile mi sembrò dapprima di poter dimostrare che questo composto fosse il β-fenil-indone. La poca quantità della sostanza non mi permise una buona analisi specialmente per la difficoltà di ottenere la sostanza pura. Tanto meno potei prepararne l'ossima e il fenilidrazone.

(1) R. de Fazi, Rendic. Soc. Chim. Ital., 1915, vol. VII, fasc. I, pag. 20.

Però mentre il β-fenil-indone era sconosciuto era già stato ottenuto il β-fenil-idrindone, come pure l'α-fenil-idrindone.

Il primo da Liebermann e Hartmann (1) come prodotto secondario nella condensazione fra acido cinnamico e benzolo: descritto come un prodotto bianco cristallino che fonde a 78°; l'altro da Miller e Rohde (2) per azione dell'acido solforico a 140° sull'acido α-fenil-idrocinnamico:

CH_2 — CH — C_6H_5 ; H, HO CO $= H_2O +$ CH_2 — CH — C_6H_5 ; CO

Anche questo idrindone è descritto come una sostanza bianca cristallina fusibile a 78°.

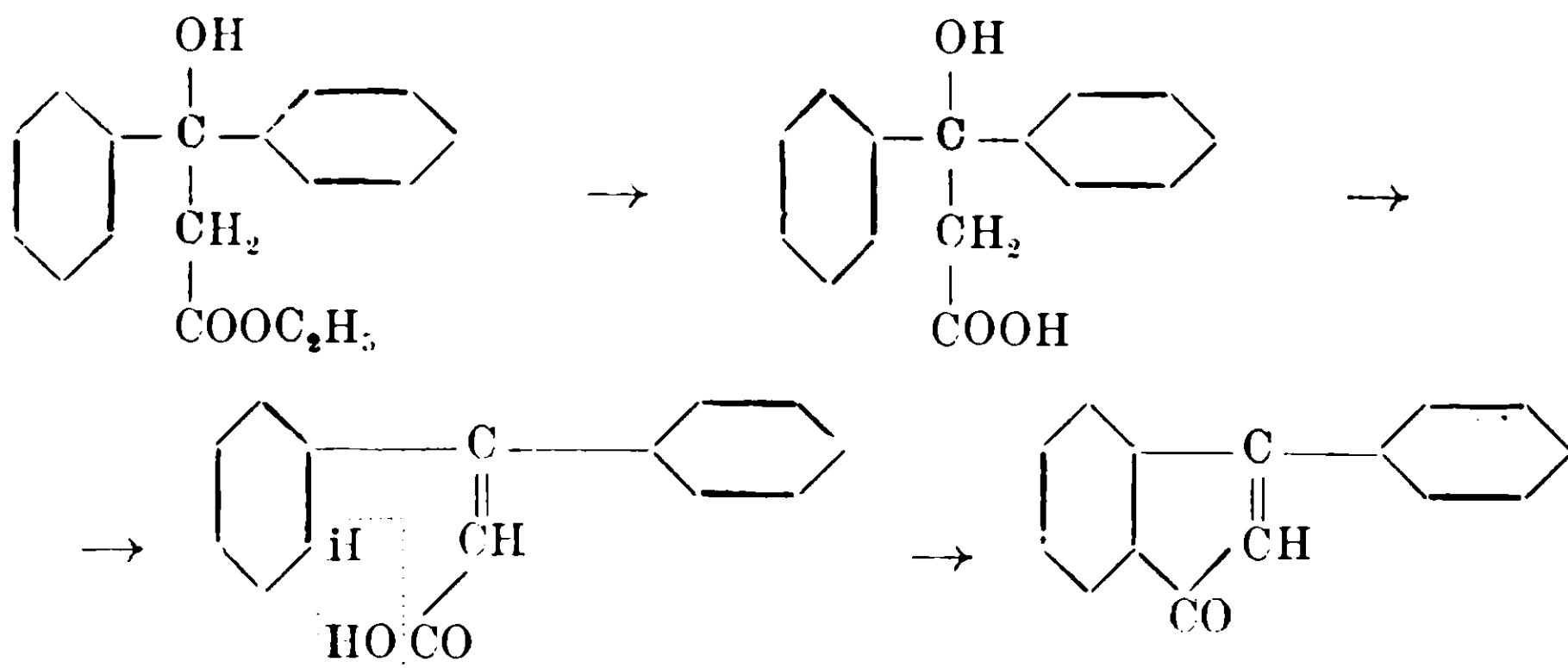
Credei perciò opportuno di provare a ridurre il composto colorato.

Il composto fusibile a 69-71°, in soluzione acetica, assorbe idrogeno, in presenza di nero di palladio, e si trasforma in una sostanza bianca cristallina che fonde a 76-78°.

Questo è il β-fenil-idrindone: perciò il composto fondente a 69-71° è il β-fenil-indone.

Per azione dell'acido solforico concentrato è avvenuta la saponificazione dell'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, poi l'eliminazione di due molecole d'acqua avendosi prima l'acido β-fenil-cinnamico e poi il β-fenil-indone:

OH — C — ; CH_2 ; $COOC_2H_5$ → OH — C — ; CH_2 ; COOH →

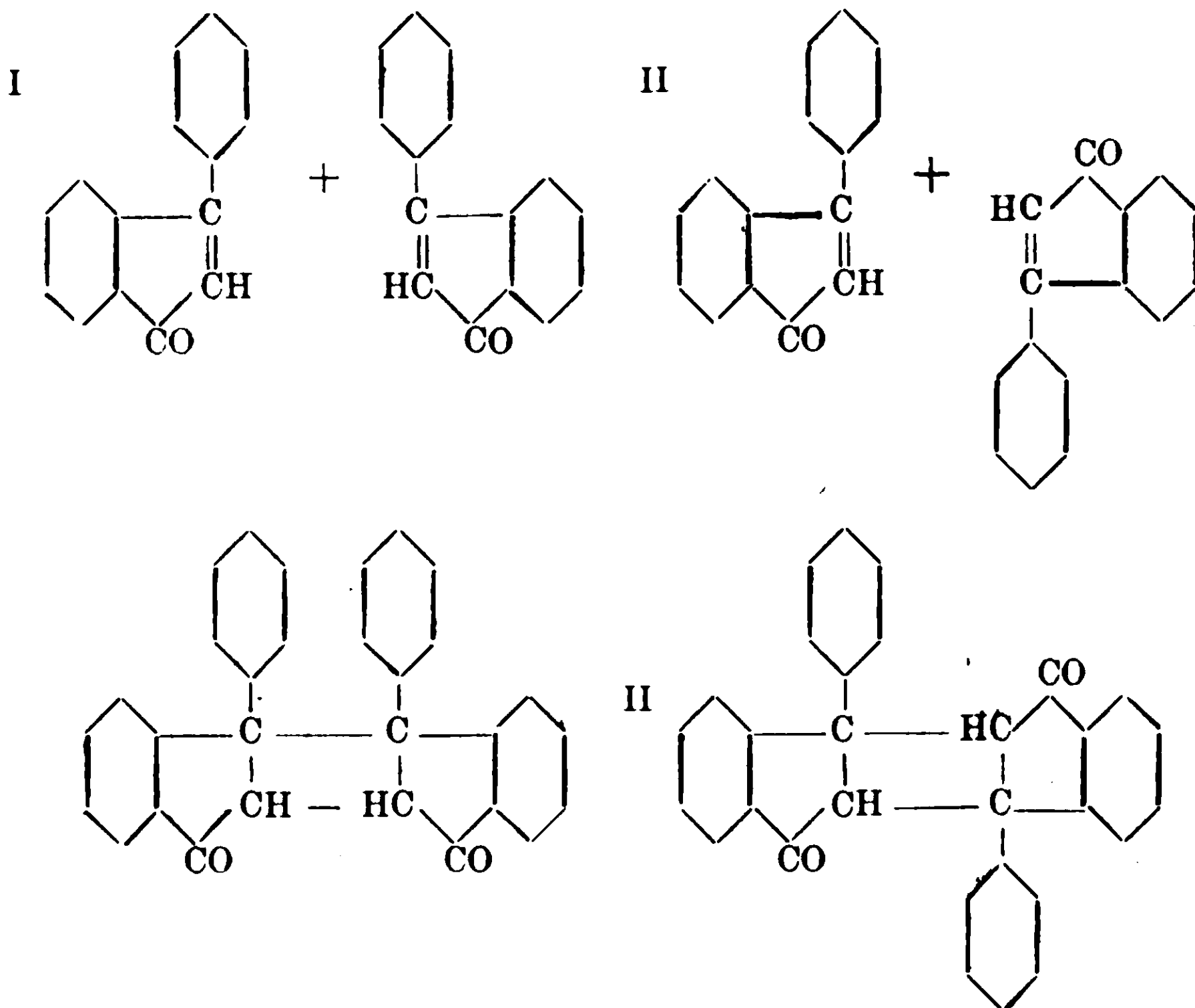
→ C — ; ‖ ; H CH ; HO CO → C — ; ‖ ; CH ; CO

(1) Liebermann e Hartmann, Ber., *25*. 2124 (1892).

(2) Miller e Rhode, Ber., *25*. 2095 (1892).

Le due formule sono le seguenti:

I

II

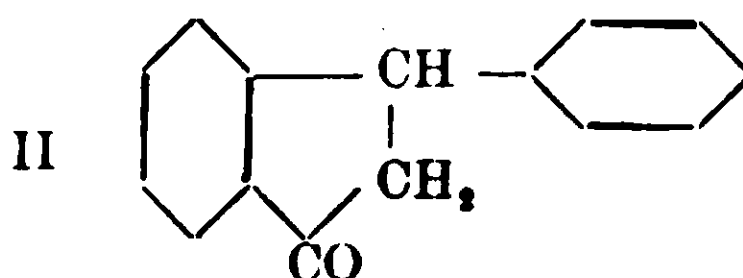
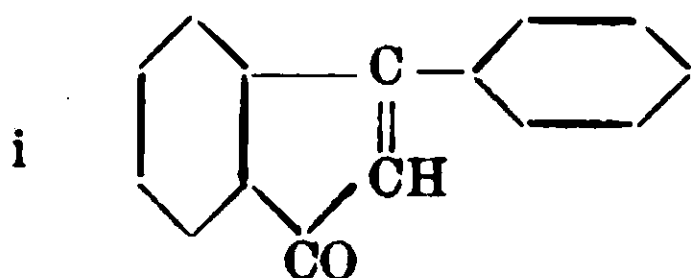
II

Non posso per ora decidere a quale dei due composti appartenga la prima e la seconda delle due formule.

Il composto fusibile a 252-253°, in soluzione acetica, in presenza di nero di palladio, con idrogeno, dà un composto di riduzione dovuto alla trasformazione del gruppo CO in CHOH; l'altro fusibile a 209-211° nelle medesime condizioni non reagisce.

Speravo di ritornare presto ai miei studi dopo circa quattro anni di servizio militare e completare questo lavoro, ma vedendo ancora un po' lontano tale giorno, pubblico i risultati ottenuti prima della nostra guerra.

PARTE SPERIMENTALE.

β-Fenil-indone e β-fenil-idrindone.

I: $C_6H_4 \langle {}^{C(C_6H_5)}_{CO} \rangle CH$ II: $C_6H_4 \langle {}^{CH(C_6H_5)}_{CO} \rangle CH_2$

L'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico si prepara secondo le indicazioni di Rupe e Busolt [1]; cioè facendo agire il bromo-acetato di etile sul benzofenone, in soluzione benzenica, in presenza di zinco granulare.

A gr. 5 di etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, si aggiungono cc. 20 di H_2SO_4 concentrato. La soluzione diviene immediatamente di colore verde smeraldo intenso. Si lascia reagire a temperatura ordinaria per 24 ore. Poi si versa in liquido in recipiente contenente acqua e ghiaccio, mantenuto a bassa temperatura, tenendolo in un miscuglio di ghiaccio e sale. La soluzione solforica si deve versare lentamente per evitare un forte sviluppo di calore. Quindi si aggiunge ghiaccio fino a che la soluzione non passa dal colore verde al giallo arancio. Infine mantenendo sempre a bassa temperatura si versa il tutto in acqua fredda. Precipita così una sostanza di colore giallo arancio intenso. Si filtra e si lava bene con acqua.

Il prodotto della reazione si agita con poco alcool etilico; si scioglie così poca sostanza che colora la soluzione in rosso arancio e resta un prodotto debolmente colorato in giallo crema (A). Si svapora il solvente a temperatura ordinaria, a bassa pressione, perchè se si lascia a sè il tempo che passa prima che il solvente sia evaporato è sufficiente a trasformare il prodotto colorato nell'altro.

Rimane una piccola quantità di sostanza rosso arancio che fonde a 68-70°. Ridisciolta in alcool, a freddo, dopo evaporazione del solvente a temperatura ordinaria, e a pressione ridotta, resta una sostanza polverosa rosso arancio che fonde a 69-71°. Questo composto

(1) Rupe e Busolt — Ber. *40,* 4538 (1907).

con acido solforico concentrato dà una bella colorazione verde smeraldo.

La poca quantità della sostanza, come ho già detto, non permise di fare un'analisi, e tanto meno dei derivati. Però per analogia del comportamento avuto con altri eteri di acidi simili al β-difenil-lattico ho creduto che il composto fusibile a 69-71° fosse il β-fenil-indone.

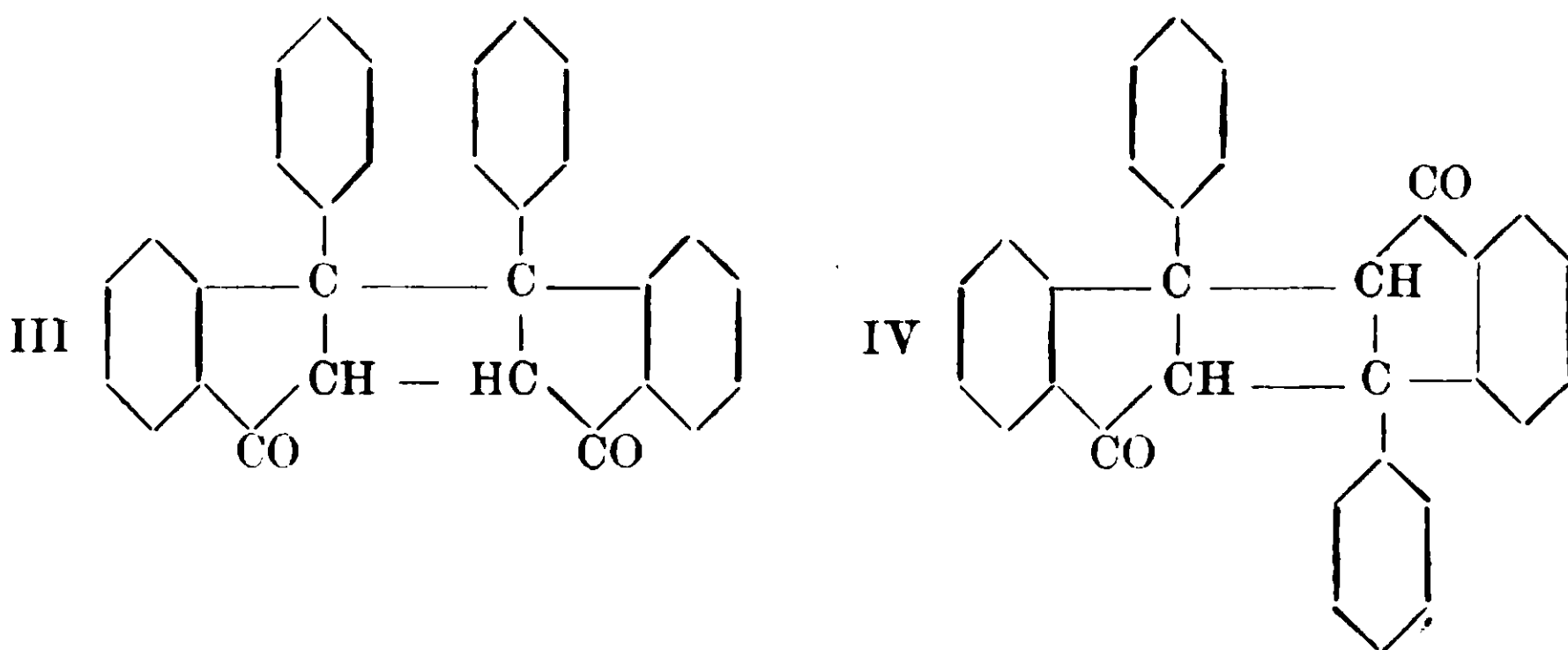
Infatti per riduzione dà il β-fenil-idrindone, già conosciuto.

La sostanza colorata in rosso arancio si discioglie in acido acetico e in presenza di nero di palladio si fa arrivare dell'idrogeno, che viene assorbito rapidamente: la soluzione si scolora. Versando questa in acqua precipita una sostanza in fiocchi bianchi; e dall'alcool etilico si ottiene in cristalli bianchi, che fondono a 76-78°. Questo composto che è identico al β-fenil-idrindone ottenuto da Liebermann e Hartmann [1] non dà alcuna colorazione con l'acido solforico concentrato.

Il composto che fonde a 69-71° è dunque il β-fenil-indone.

Difenil-truxoni.

III
C — C
CH — HC
CO CO

IV
C — CH
CH — C
CO CO

Il prodotto (A) che resta dopo aver disciolto il β-fenil-indone in alcool etilico, si cristallizza dall'alcool. Si depositano così dei cristalli in piccoli cubi bianchi trasparenti e lucenti che fondono a 248-253°. Ricristallizzati dall'alcool etilico si hanno cristalli più grossi che fondono a 252-253°.

[1] Liebermann e Hartmann. Loc. cit.

Le acque madri, distillate quasi completamente, depositano una sostanza colorata in giallo, che fonde a 208-209°. Ricristallizzata più volte dall'alcool etilico, si ottiene in prismi bianchi, trasparenti e lucenti che fondono a 209-211°.

La sostanza fusibile a 252-253° si dissecca a 100° e si analizza:

Sostanza gr. 0,2128; CO_2 gr. 0,6825; H_2O gr. 0,0958.

Donde %:

Calcolato per $C_{15}H_{10}O$: C 87,40; H 4.80.

Trovato: C 87,47; H 5.03.

La sostanza fusibile a 209-211° si dissecca a 100° e si analizza;

Sostanza gr. 0,2093; CO_2 gr. 0,6684; H_2O gr. 0.0935.

Donde %:

Calcolato per $C_{15}H_{10}O$: C 87,40; H 4,80.

Trovato: C 87.10; H 4,99.

Queste due sostanze, come il β-fenil-idrindone, non dànno alcuna colorazione con acido solforico concentrato, mentre il β-fenil-indone, come gli altri indoni, dà una intensa colorazione verde smeraldo.

Determinai il loro peso molecolare: col metodo crioscopico, adoperando come solventi acido acetico e nitrobenzolo, non ebbi buoni risultati poichè le due sostanze sono poco solubili; col metodo ebullioscopico, impiegando come solvente il cloroformio, ho avuto i risultati che riporto nelle tabelle I e II:

TABELLA I.

Sostanza fusibile a 252-253°.

Cloroformio gr. 27,17 Bolle a 1,09 K = 36.

Peso della sostanza	Concentrazione %	Temperatura d'ebollizione	Innalzamento	Peso molecolare
gr. 0,0931	0,342	1,12	0.03	411
» 0.1459	0,536	1,13	0,04	483
» 0,2278	0,838	1,16	0,07	431

TABELLA II.

Sostanza fusibile a 209-211°.

Cloroformio gr. 23,57 Bolle a 1,38 K = 36.

Peso della sostanza	Concentrazione %	Temperatura d'ebollizione	Innalzamento	Peso molecolare
gr. 0,1585	0,672	1,44	0,06	403
» 0,2635	1,117	1,47	0,09	447

Per il β-fenil-indone si calcola: Peso mol. 206.

Per il difenii-truxone si calcola: Peso mol. 412.

Quindi i due composti hanno peso molecolare doppio del β-fenil-indone.

***

Il difenii-truxone fusibile a 209-211° in soluzione alcoolica e in soluzione acetica non assorbe idrogeno in presenza di nero di palladio.

Invece l'altro fusibile a 252-253°, in soluzione nell'acido acetico assorbe lentamente idrogeno in presenza di nero di palladio e si deposita una sostanza polverosa bianca.

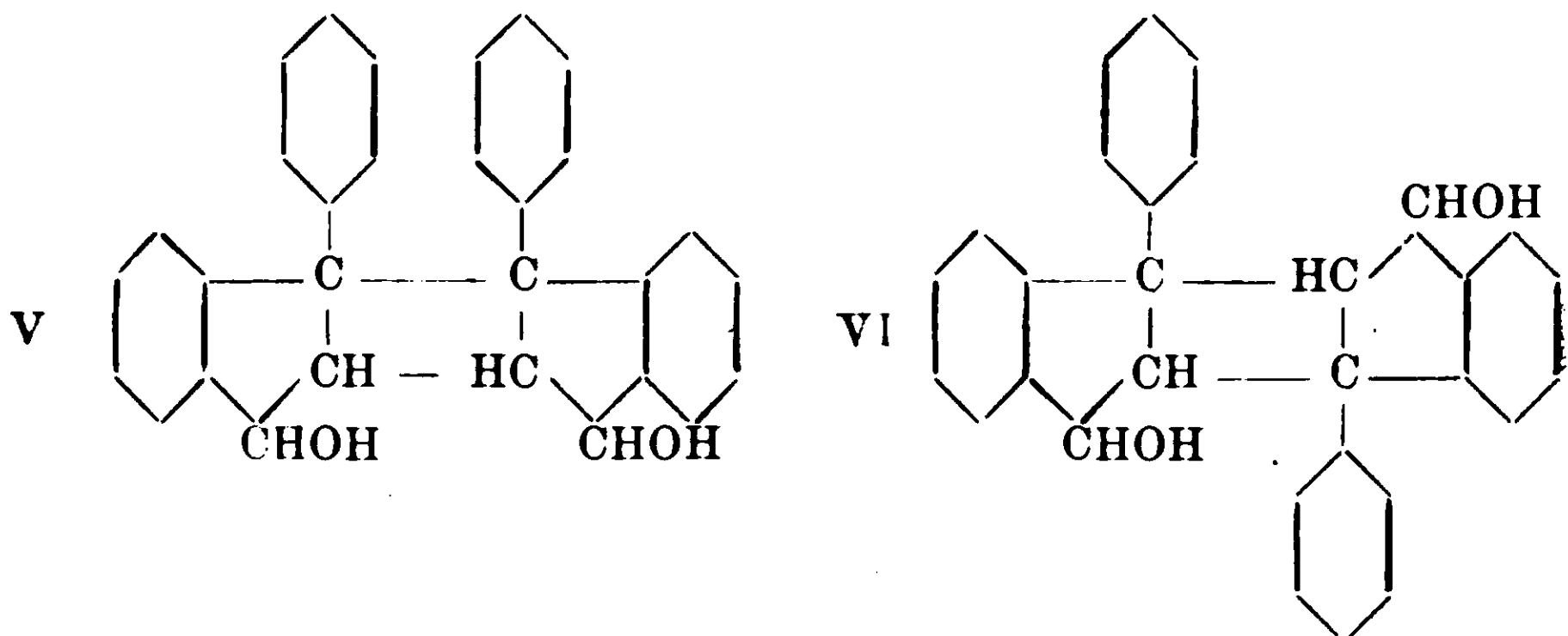
Gr. 1 di questo β-difenil-truxone assorbe cc. 115 di idrogeno.

Dopo la riduzione per separare il composto ottenuto, dal nero di palladio, si è fatto bollire con cloroformio nei quale è un po' più solubile che in acido acetico: distillato il solvente rimane una sostanza bianca cristallina che a 271° ancora ron fonde.

Si ricristallizza dall'alcool etilico: si deposita sotto forma di piccole scagliette bianche, lucentissime che a 275° ancora non fondono.

Il difenil-truxone fusibile a 252-253° ha assorbito idrogeno e il gruppo CO si è trasformato nel gruppo CHOH: il composto così ottenuto può avere una delle due formule seguenti:

V — C — C — ; CH — HC ; CHOH CHOH

VI — C — HC ; CH — C ; CHOH ; CHOH

Il composto fu disseccato a 100° e analizzato:

Sostanza gr. 0,1449; CO_2 gr. 0,4581; H_2O gr. 0,0741

» » 0,1822; CO_2 » 0,5766; H_2O » 0,0953.

Donde %:

Calcolato per $C_{15}H_{12}O$: C 86,50; H 5,70.

Trovato: C 86,22-86,31; H 5,72-5,85.

Questo composto, è poco solubile in acido acetico, di più in cloroformio ed in alcool etilico.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

I composti molecolari organici.

Nota III di M. GIUA e F. CHERCHI.

Continuando lo studio intrapreso da uno di noi [1] sui composti molecolari organici, faremo cenno in questa Nota del comportamento della difenilamina verso varie sostanze organiche di natura chimica svariata.

La difenilamina:

come base secondaria ha un comportamento chimico caratteristico: essa è una base molto debole tanto che i suoi sali sono notevolmente dissociati in soluzione. Tuttavia questa sostanza ha un comportamento peculiare verso i nitrocomposti sia aromatici che alifatici. È noto il fenomeno che si osserva fondendo una miscela di difenilamina e di un nitrocomposto: a caldo si ottiene sempre una intensa colorazione rossa che sparisce lentamente col solidificarsi della miscela stessa. Questo fenomeno che è stato notato da Ciusa [2] N. Puschin [3] C. K. Tinkler [4] e da uno di noi [5] non è ancora completamente chiarito anche perchè sfugge ai metodi più comuni di indagine fisico-chimica.

Per le conoscenze che oggidì si posseggono sulla causa del colore nel campo delle sostanze organiche, l'apparizione di un tale fenomeno si può a priori attribuire alla formazione di un composto di addizione fra amina e nitrocomposto. Ma nè il metodo fondato sulla determinazione del punto di congelamento di miscele fuse in rapporti variabili da 0 a 100, nè le misure della viscosità di dette miscele hanno permesso di giungere ad una tale conclusione.

(1) Gazz. chim. ital., *47,* I, 57, 74 (1917).
(2) Gazz. chim. ital., *42,* I, 563 (1912).
(3) Cfr. Chem. Centr., 1913, II, 1138.
(4) Journ. chem. Soc., *103*, 2171 (1913).
(5) Gazz. chim. ital.. *45*, I, 557, II, 348 (1915).

Studiando la curva di congelamento, si nota, in vari sistemi finora studiati fra difenilamina e nitrocomposti aromatici, la presenza di un solo punto eutettico, e la curva della viscosità non offre nessun punto discontinuo.

Il Tinkler che si è occupato abbastanza diffusamente di questo fenomeno, pur lasciando come insoluta la questione, propende per la formazione di un composto di addizione in quantità così piccola che non possa essere svelato con i metodi d'indagine accennati.

« Questi composti — scrive il Tinkler — se pure si formano, debbono essere tuttavia molto instabili, perchè la coesione di uno o entrambi i costituenti nello stato solido è sufficiente per vincere l'attrazione molecolare fra le due sostanze.

« D'altra parte, la presenza dell'amina nello stato fuso può essere sufficiente per far assumere al nitrocomposto una costituzione tale che produca la colorazione senza che avvenga nessuna combinazione chimica ».

Un fenomeno simile a questo presentato dalla difenilamina con i nitrocomposti aromatici, si può riscontrare col trifenilmetile il quale, come è noto dalle ricerche di Gomberg, si discioglie negli eteri ed in vari chetoni con una colorazione gialla, mentre i composti doppi che cristallizzano da queste soluzioni sono incolori. Il fenomeno ha dato origine a molte interpretazioni (¹) ed è tutt'altro che chiarito.

Anche il tetranitrometano dà con certi solventi delle soluzioni colorate (²). Stewart (³) che ha applicato il metodo crioscopico, ha determinato il peso molecolare del tetranitrometano sia in solventi dove si produceva una colorazione, sia in solventi dove questa non appariva ed ha ottenuto valori normali. Soluzioni di tetranitrometano in acido acetico (che non dà colorazione) e in naftalina che assume la colorazione dell'azobenzene già per l'aggiunta del 2 % di tetranitrometano, danno depressioni del punto di congelamento che concordano col peso molecolare del tetranitrometano.

(¹) Cfr. Gomberg e Schooffle: Journ. amer. chem. Soc., *39*, 1652, (1917).
(²) Cfr. Ostromisslensky: Journ. prakt. Chem., *84*, 489 (1911).
(³) Cfr. Recent advances in Organic chemistry. 3. Ed. pag. 301. London, 1918.

Per il fenomeno che ora ci interessa, fra nitrocomposti e difenilamina uno di noi, valendosi dell'ipotesi emessa dal prof. G. Bruni [1] nello studio del comportamento crioscopico dei nitroderivati disciolti in vari solventi, ha posto come probabile una dissociazione della difenilamina nello stato fuso la quale è capace di trasformare il

gruppo nitrico $-\mathrm{N}\Big\langle{}^{O}_{O}$ in gruppo isonitrico $>\mathrm{N}\Big\langle{}^{O}_{OH}$ coll'idrogeno

del gruppo imidico. Tale ammissione che porta come conseguenza la esistenza di un legame molecolare fra le due sostanze disciolte, potrebbe spiegare la sparizione del colore col solidificarsi della massa fusa.

Noi abbiamo intrapreso lo studio del comportamento della difenilamina con varie sostanze ed in questa nota riportiamo i dati sui seguenti sistemi binari:

Difenilamina — o-nitrofenolo
» — s-trinitrofenolo
» — azobenzene
» — alcool cetilico normale
» — bicloroanilina 1, 2, 4
» — s-triclorofenolo
» — benzofenone.

La curva di equilibrio del sistema difenilamina-ortonitrofenolo presenta un solo punto eutettico e le miscele fuse dei due componenti riproducono chiaramente il fenomeno generale descritto.

Nel sistema difenilamina-s-trinitrofenolo è stata notata la esistenza di un composto di addizione assai dissociato: la colorazione rosso intensa persiste anche dopo la solidificazione delle miscele, ma lentamente essa volge al giallo-verde; questa colorazione apparisce con evidenza dopo qualche giorno di abbandono della massa solida alla temperatura ambiente (circa 25°).

Anche l'azobenzene si discioglie nella difenilamina con una colorazione rossa assai più intensa di quella dovuta al colore dello

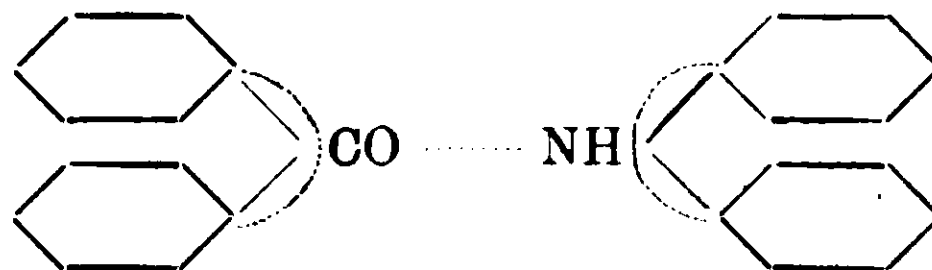
(1) Gazz. chim. ital., *30*, II, 76, 317 (1900): *34*. II, 479 (1904).

stesso azobenzene. In questo caso è giuocoforza tener presente il gruppo auxocromo:

$$-N=N-$$

che dal punto di vista del colore può funzionare in modo affatto simile a quello del gruppo nitrico.

L'alcool cetilico, la bicloroanilina 1, 2, 4 ed il s-triclorofenolo non danno origine con la difenilamina ad alcun comportamento peculiare. Le curve di solidificazione manifestano la presenza di un solo eutettico. Nel sistema difenilamina-alcool cetilico è notevole il minimo abbassamento del punto di solidificazione: infatti per l'aggiunta del 68,99 % di alcool cetilico alla difenilamina il punto di solidificazione si abbassa da 53°,1 (punto di solidificazione dell'amina pura) a circa 38° (temperatura minima di congelamento delle varie miscele difenilamina-alcool cetilico).

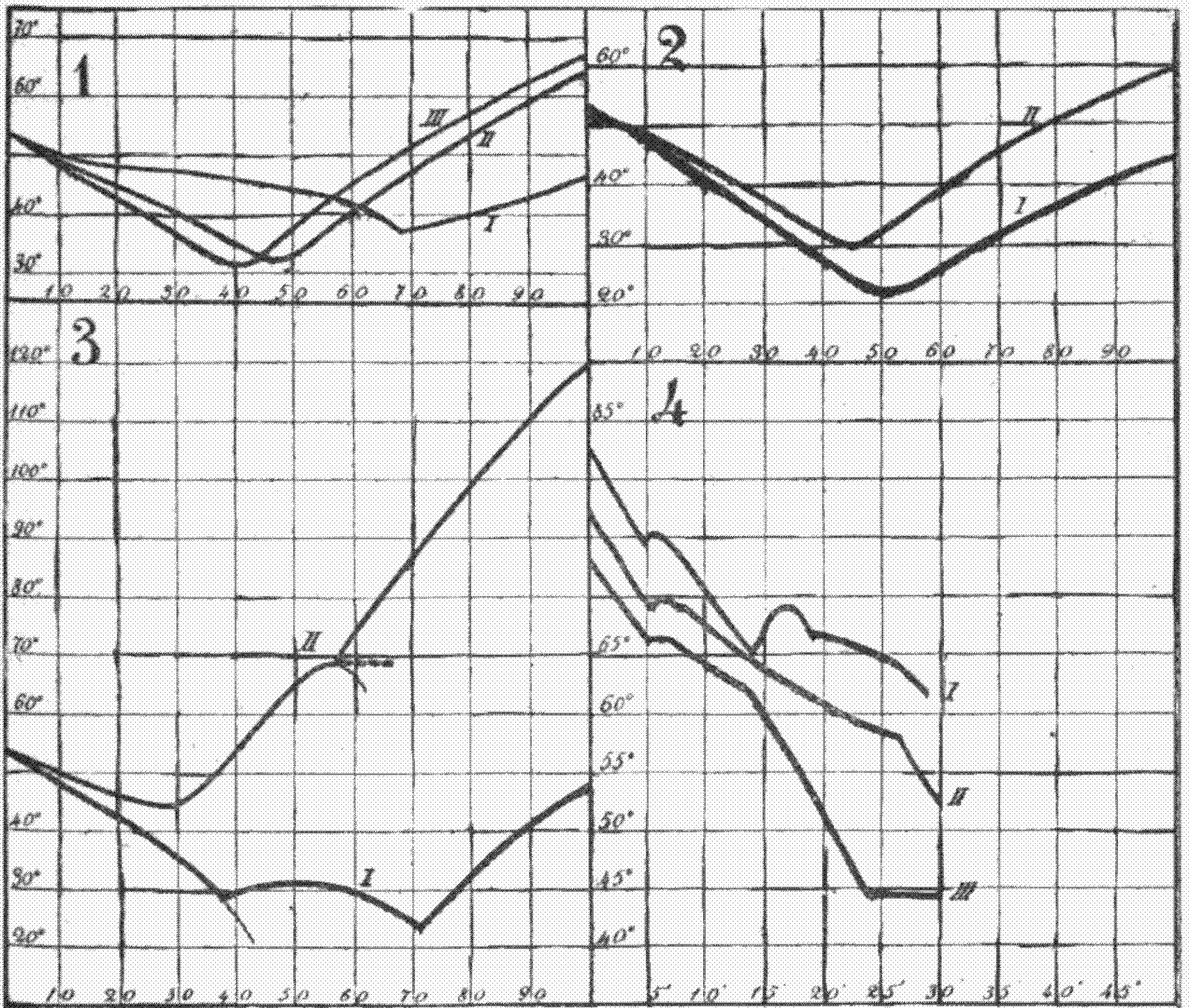
Il benzofenone si combina chimicamente con la difenilamina dando origine ad un composto molecolare, colorato in giallo chiaro: questo composto si può immaginare formato dallo scambio delle linee di valenza fra i due gruppi $=C=O$ ed $=N-H$ e la sua formula corrisponde quindi allo schema seguente:

in cui le linee di valenza punteggiate provenienti dai due gruppi accennati irraggiano ancora una valenza residuale formando il composto di addizione.

Quest'ultimo, per la sua colorazione gialla persistente anche nello stato solido, appartiene alla classe dei composti molecolari contenenti auxocromi, così bene chiarita dal Kauffmann [1].

[1] H. Kauffmann: die Valenzlehre, pag. 509. Stuttgart, 1911.

SISTEMA DIFENILAMINA-O-NITROFENOLO. — (FIGURA, 2, I).

Quantità di difenilamina	Quantità di o-nitrofenolo	% in peso di difenilamina	% in peso di o-nitrofenolo	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
9,0106	0	100	0	53°,1	—
»	1,2702	87,64	12,36	45 ,8	—
»	1,6175	84,78	15,22	43 ,8	—
»	3,0030	75,00	25,00	37 ,4	—
»	3,3990	72,61	27,39	35 ,85	—
»	3,9684	69,42	30,58	34 ,3	—
»	4,8393	65,06	34,94	31 ,7	21°,7
»	5,5709	61,79	38,21	28 ,4	21 ,6
»	6,0163	59,96	40,04	27 ,1	21 ,6
»	6,6538	57,52	42,48	25 ,9	21 ,65
»	8,0594	52,78	47,22	23 ,2	21 ,65
»	9,4150	48,90	51,10	21 ,65	—
0	9,0226	0	100	45°	—
0,4177	»	4,425	95,575	43 ,3	—
1,2206	»	11,92	88,08	40 ,15	—
1,8288	»	16,86	83,14	38	—
2,3328	»	20,55	79 45	36 ,2	—
2,8566	»	24,05	75,95	34 ,45	—
3,5168	»	28,05	71,95	32 ,7	—
4,0796	»	31,14	68,86	31 ,1	—
5,3814	»	37,36	62,64	27 ,3	—
6,4581	»	41,72	58,28	24 ,9	21°,6
7,8918	»	46,69	53,31	21 ,6	21 ,55
9,6650	»	51,72	48,28	21 ,7	21 ,5

In questo sistema comparisce un solo punto eutettico, alla concentrazione del 51 % di o-nitrofenolo il punto di fusione è di 21°,6. L'aggiunta di piccole quantità di o-nitrofenolo basta per produrre a caldo una intensa colorazione rossa della difenilamina.

SISTEMA DIFENILAMINA - ACIDO PICRICO. — (FIGURA, 3, II).

Quantità di difenilamina	Quantità di acido picrico	% in peso di difenilamina	% in peso di acido picrico	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
9,0062	0	100	0	53°,1	—
»	0,5297	94,44	5,56	51 ,15	—
»	1,4899	85,80	14,20	48 ,1	—
»	1,9252	82,39	17,61	47 ,0	—
»	2,4595	78,54	21,46	45 ,5	—
»	3,0331	74,80	25,20	44 ,1	43°,9
»	3,6755	71,01	28,99	—	44 ,2
»	4,3739	67,31	32,69	—	44 ,2
»	5,2655	63,10	36,90	49 ,6	44 ,3
»	6,2127	59,17	40,83	54 ,5	44 ,3
»	7,1755	55,65	44,35	58 ,8	44 ,2
»	8,1357	52,53	47,47	62 ,5	—
»	9,0411	49,90	50,10	63 ,9	—
0	9,0002	0	100	119°,5	—
1,7474	»	16,26	83,74	103 ,3	—
2,2830	»	20,24	79,76	98 ,45	—
2,9912	»	24,95	75,05	92 ,8	—
3,5828	»	28,48	71,52	87 ,15	—
4,0436	»	31,00	69,00	85 ,3	63°
5,0152	»	35,79	64,21	79 ,3	62 ,6
5,6566	»	38,60	61,40	—	65 ,3
6,4668	»	41,81	58,19	67 ,05	65 ,4
7,5436	»	45,60	54,40	66 ,4	—
9,1318	»	50,37	49,63	64 ,5	44 ,1

La difenilamina si combina chimicamente molecola a molecola col trinitrofenolo simmetrico dando origine ad nn composto che si dissocia nel fondere come si vede chiaramente nella figura 3,II. Per stabilire con esattezza l'esistenza di questo composto abbiamo cercato di determinare le curve di solidificazione di tre miscele di difenilamina e di acido picrico impiegando 20 grammi di miscela per volta. I valori ottenuti sono trascritti nelle tabelle seguenti:

1° Miscuglio. — Difenilamina gr. 7,8   per cento   difenilamina 39 %
Acido picrico » 12,2   » »   acido picrico 61 %

(Figura 4, I).

Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura
	82°,45	3′	77°,3	6′	75°,1	9′	71°,8	12′	67°,4	15′	67°,25	18′	68°	21′	66°	24′	65°	27′	63°,3
15"	82		76 ,95		74 ,95		71 ,4		67 ,15		67 ,85		67 ,4		65 ,9		64 ,9		63 ,1
30"	81 ,5		76 ,5		74 ,85		71 ,1		66 ,9		68 ,2		67 ,1		65 ,85		64 ,8		62 ,9
45"	81 ,1		76 ,15		74 ,7		70 ,6		66 ,65		68 ,45		66 ,8		65 ,8		64 ,7		62 ,7
1′	80 ,7	4′	75 ,8	7′	74 ,5	10′	70 ,1	13′	66 ,4	16′	68 ,65	19′	66 ,7	22′	65 ,7	25′	64 ,6	28′	62 ,45
	80 ,25		75 ,4		74 ,3		69 ,65		66 ,1		68 ,75		66 ,65		65 ,6		64 ,45		62 ,2
	79 ,8		75 ,1		74		69 ,1		65 ,8		68 ,8		66 ,6		65 ,55		64 ,3		62
	79 ,3		74 ,9		73 ,6		68 ,85		65 ,45		68 ,85		66 ,5		65 ,5		64 ,1		61 ,8
2′	78 ,9	5′	75	8′	73 ,3	11′	68 ,5	14′	65 ,25	17′	68 ,85	20′	66 ,4	23′	65 ,4	26′	64		
	78 ,45		75 ,1		73		68 ,15		65 ,5		68 ,7		66 ,3		65 ,3		63 ,8		
	78 ,15		75 ,1		72 ,8		67 ,8		66		68 ,5		66 ,2		65 ,2		63 ,65		
	77 ,7		75 ,15		72 ,4		67 ,6		66 ,7		68 ,2		66 ,1		65 ,15		63 ,5		

2° Miscuglio. — Difenilamina gr. 8,5 per cento difenilamina 42, 5
Acido picrico » 11,5 » » acido picrico 57,5

(Figura 4, II).

Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura
	77°	3′	72°	6′	69°,65	9′	68°,3	12′	65°,75	15′	64°	18′	62°,15	21′	60°,1	24′	58°,8	27′	57°
15″	76 ,5		71 ,5		69 ,7		68 ,15		65 ,5		63 ,75		62		59 ,95		58 ,65		56 ,6
30″	76 ,1		71 ,2		69 ,75		67 ,95		65 ,25		63 ,55		61 ,9		59 ,7		58 ,55		56 ,1
45″	75 ,7		70 ,9		69 ,65		67 ,7		65 ,05		63 ,4		61 ,8		59 ,6		58 ,5		55 ,7
1′	75 ,2	4′	70 ,5	7′	69 ,5	10′	67 ,5	13′	64 ,9	16′	63 ,2	19′	61 ,7	22′	59 ,45	25′	58 ,4	28′	55 ,2
	74 ,8		70 ,2		69 ,4		67 ,3		64 ,75		63		61 ,5		59 ,35		58 ,35		54 ,7
	74 ,4		70 ,05		69 ,2		67 ,2		64 ,65		62 ,9		61 ,1		59 ,25		58 ,25		54 ,4
	74 ,1		69 ,7		69 ,2		66 ,9		64 ,55		62 ,7		60 ,85		59 ,15		58 ,2		54
2′	73 ,65	5′	69 ,65	8′	69 ,15	11′	66 ,75	14′	64 ,5	17′	62 ,6	20′	60 ,7	23′	59 ,1	26′	58 ,15	29′	53 ,6
	73 ,25		69 ,55		69		66 ,55		64 ,4		62 ,5		60 ,5		59		58 ,1		53 ,3
	72 ,8		69 ,45		68 ,85		66 ,35		64 ,4		62 ,35		60 ,35		58 ,95		57 ,8		52 ,9
	72 ,4		69 ,55		68 ,65		66		64 ,25		62 ,25		60 ,2		58 ,85		57 ,4		52 ,5

3° Miscuglio. — Difenilamina gr. 9,6 per cento difenilamina 48
Acido picrico » 10,4 » » 52

(Figura 4, III).

Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Tempeartura	Tempo	Temperatura	Tompo	Temporatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura
	72°,9	3′	68°,7	6′	66°,3	9′	64°,8	12′	63°,1	15′	59°,7	18′	54°,1	21′	49°,3	24′	44°,85	27′	44°,35
15″	72 ,5		68 ,4		66 ,2		64 ,7		63		59 ,5		53 ,7		49		44 ,7		44 ,35
30″	72 ,05		68 ,1		66 ,15		64 ,5		62 ,9		59 ,2		53 ,1		48 ,7		44 ,6		44 ,35
45″	71 ,7		67 ,8		66 ,1		64 ,3		62 ,5		58 ,6		52 ,85		48 ,2		44 ,55		44 ,35
1′	71 ,35	4′	67 ,4	7′	66 ,1	10′	64 ,2	13′	62 ,25	16′	57 ,8	19′	52 ,7	22′	47 ,5	25′	44 ,55	28′	44 ,35
	71		67 ,1		65 ,8		64 ,1		62 ,25		57 ,25		52 ,4		47		44 ,5		44 ,35
	70 ,6		66 ,8		65 ,6		63 ,95		62 ,2		57		51 ,75		46 ,7		44 ,5		44 ,35
	70 ,25		66 ,5		65 ,45		63 ,85		62		56 ,5		51 ,35		46 ,4		44 ,45		44 ,3
2′	69 ,9	5′	66 ,35	8′	65 ,35	11′	63 ,7	14′	61 ,75	17′	56 ,1	20′	50 ,80	23′	46 ,1	26′	44 ,45	29′	44 ,3
	69 ,55		66 ,35		65 ,25		63 ,55		61 ,1		55 ,7		50 ,4		45 ,7		44 ,45		44 ,3
	69 ,25		66 ,35		65 ,05		63 ,4		60 ,25		55 ,1		50 ,1		45 ,4		44 ,45		44 ,3
	69		66 ,3		64 ,9		63 ,2		60		54 ,5		49 ,7		45 ,15		44 ,4		44 ,2

Da questi valori abbiamo costruito le curve riprodotte nella figura 4 dalle quali risulta con evidenza l'esistenza di un punto di trasformazione. L'andamento di queste curve è in parte influenzato dal fenomeno della sovraffusione.

Nella letteratura abbiamo trovato uno studio di J. Walker [1] sul quale si accenna alla formazione del picrato di difenilamina. Walker non descrive però questo composto nè accenna al suo punto di fusione; dice che il picrato è colorato in rosso scuro e giunge alla conclusione accennata studiando l'equilibrio dei due componenti in soluzione.

[1] Journ. chem. Soc., *69*, 1341 (1896).

SISTEMA DIFENILAMINA-AZOBENZENE.

(FIGURA, 1, III).

Quantità di difenilamina	Quantità di azobenzene	°/₀ in peso di difenilamina	°/₀ in peso di azobenzene	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
7,6300	0	100	0	52°,9	—
»	0,4800	94,02	5,98	50 ,15	—
»	2,3990	76,10	23,90	40 ,10	—
»	3,4990	69,60	30,40	36 ,40	31°,9
»	4,3376	63,10	36,90	32 ,00	—
»	6,0900	55,70	44,30	32 ,10	32
»	7,9150	49,10	50,90	37 ,30	32
0	6,7650	0	100	66°,70	—
1,2000	»	15,10	84,90	59 ,15	—
2,8654	»	29,80	71,20	51 ,50	—
3,7852	»	35,80	64,20	48 ,20	32°
6,4952	»	48,70	51,30	38 ,05	31 ,8

Nel sistema difenilamina-azobenzene comparisce un solo eutettico; per quanto con l'aggiunta di piccole quantità di azobenzene la difenilamina pura si colori intensamente in rosso oscuro è da escludere la formazione di un composto di addizione ira i due componenti.

SISTEMA DIFENILAMINA - ALCOOL CETILICO. — (FIGURA 1, I).

Quantità di difenilamina	Quantità di alcool n-cetilico	% in peso di difenilamina	% in peso di alcool n-cetilico	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
9,0296	0	100	0	53°,10	—
»	0,8523	91,38	8,62	50 ,60	—
»	1,3230	87,22	12,78	49 ,75	—
»	2,0718	81,34	18,66	48 ,70	—
»	2,8388	76,08	23,92	47 ,90	—
»	3,4744	72,21	27,79	47 ,40	—
»	4,1918	68,29	31,71	46 ,85	—
»	5,0234	64,25	35,75	46 ,35	—
»	5,7888	60,93	39,07	45 ,90	37°,80
»	6,4542	58,31	41,69	45 ,45	—
«	7,3765	55,04	44,96	44 ,80	38
»	9,2514	49,41	50,59	43 ,80	38
»	10,2352	46,87	53,13	43 ,50	38
0	8,9966	0	100	46°,30	—
0,4288	»	4,55	95,45	44 ,70	—
0,9604	»	9,65	90,35	43	—
1,3878	»	13,37	86,63	41 ,70	—
2,1496	»	19,29	80,71	40 ,10	—
2,7058	»	23,12	76,88	39 ,20	37°,50
3,3338	»	27,04	72,96	38 ,40	37 ,10
4.0440	»	31,01	68,99	38	37 ,20
4,8808	»	35,17	64,83	39 ,95	37 ,70
5,4951	»	37,92	62,08	40 ,95	37 ,80
6,2190	»	40,87	59,13	41 ,90	37 ,80
7,6504	»	45,95	54,05	43 ,20	38 ,20

La miscela a caldo delle due sostanze dà origine a soluzioni lievemente colorate in giallo: l'eutettico fonde alla temperatura di 38° circa.

SISTEMA DIFENILAMINA-BICLOROANILINA 1, 2, 4. — (FIGURA 2, II).

Quantità di difenilamina	Quantità di bicloroanilina	% in peso di difenilamina	% in peso di bicloroanilina	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
7,2240	0	100	0	52°,9	—
»	0,9670	88,19	11,81	47 ,0	—
»	2,5762	73,72	26,28	39 ,2	—
»	3,7520	65,80	34,20	34 ,7	29°,7
»	5,6840	55,97	44,03	29 ,9	—
»	7,1020	50,40	49,60	32 ,4	29 ,9
0	11,7360	0	100	59°,5	—
0,7182	»	5,76	94,24	57 ,1	—
1,5691	»	11,80	88,20	54 ,6	—
2,6681	»	18,53	81,47	51 ,3	—
5,4350	»	31,66	68,34	44 ,7	—
6,4900	»	35,62	64,38	42 ,7	30°,2
9,5970	»	44,99	55,01	34 ,5	30 ,2
12,9340	»	52,41	47,59	30	—

La difenilamina non si combina con la bicloroanilina. L'eutettico che giace alla concentrazione del 44 % di bicloroanilina fonde a circa 30°. La miscela fusa dei due componenti è incolora.

SISTEMA DIFENILAMINA - S. TRICLOROFENOLO. (FIGURA 1, II).

Quantità di difenilamina	Quantità di s-triclorofenolo	°/₀ in peso di difenilamina	°/₀ in peso di s-triclorofenolo	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
9,0158	0	100	0	53°	—
»	0,7091	92,71	7,29	49 ,90	—
»	1,2431	87,88	12,12	47 ,70	—
»	1,7742	83,55	16,45	45 ,80	—
»	2,3915	79,03	20,97	43 ,80	—
»	2,9462	75,37	24,63	42 ,20	—
»	3,7451	70,65	29,35	40	32°,50
»	4,4521	66,94	33,06	38 10	32 ,60
»	5,4138	62,48	37,52	35 ,90	32 ,65
»	6,1599	59,41	40,59	34 ,30	32 ,70
»	7,7944	53,63	46,37	—	32 ,70
»	8,8797	50,38	49,62	34 ,40	32 ,60
0	9,0072	0	100	64°	—
0,6066	»	6,31	93.69	60 ,60	—
1,1862	»	11,64	88,36	57 ,70	—
1,7572	»	16,33	83,67	54 ,95	—
2,5088	»	21,79	78,21	51 ,90	—
3,3852	»	28,32	72,68	48 ,70	—
4,0710	»	31,13	68,87	46 ,40	—
4,8578	»	35,04	64,96	44	—
5,5820	»	38,26	61,74	42 ,20	—
6,3812	»	41,47	58,53	39 ,75	31°,90
7,3052	»	44,79	55,21	37 ,95	32 ,15
8,2705	»	46,87	52,12	35 ,75	32 ,30
9,4116	»	51,11	48,89	33 ,50	32 ,40

Miscele fuse non colorate. Eutettico p. f. 32°,7.

SISTEMA DIFENILAMINA-BENZOFENONE - Parte I. — (FIGURA 3, I).

Quantità di difenilamina	Quantità di benzofenone	% in peso di difenilamina	% in peso di benzofenone	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
10,0094	0	100	0	53°,10	—
»	0,7094	93,38	6,62	49 ,90	—
»	1,2204	89,13	10,87	47 ,70	—
»	2,1860	82,07	17,93	43 ,60	—
»	3,0616	76,56	23,44	39 ,90	28°,80
»	3,6787	73,12	26,88	37 ,20	28 ,40
»	4,3388	69,76	30,24	34 ,25	28 ,70
»	4,8254	67,47	32,53	32 ,10	28 ,80
»	5,4908	64,57	35,43	30 ,10	28 ,85
»	6,4104	60,96	39,04	26 ,40	28 ,80
»	7,0948	58,52	41,48	23 ,50	28 ,70
»	7,5844	56,89	43,11	21 ,50	29 ,10
»	8,0380	55,46	44,54	29 ,60	—
»	8,8758	53,00	47,00	30 ,45	—
»	9,9558	50,13	49,87	30 ,85	—

SISTEMA DIFENILAMINA-BENZOFENONE. — Parte II.
(Figura 3, I).

Quantità di difenilamina	Quantita di benzofenone	°/o in peso di difenilamina	°/o in peso di benzofenone	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
0	10,0096	0	100	47°,75	—
0,2528	»	2,47	97,53	46 ,05	—
0,7855	»	7,28	92,72	42 ,95	—
1,3453	»	11,85	88,15	39 ,50	—
2,3356	»	18,92	81,08	33 ,80	22°,45
2,7256	»	21,403	78,597	31 ,70	23 ,30
3,3600	»	25,14	74,86	27 ,60	24 ,90
3,8090	»	27,57	72,43	24	24 ,40
4,4144	»	30,605	69,345	23 ,50	24 ,60
4,9186	»	32,95	67,05	26 ,40	—
5,5068	»	35,49	64,51	27	—
6,6806	»	40,03	59,97	28 ,85	—
7,3141	»	42,27	57,72	29 ,60	—
7,8046	»	43,812	56,188	30 ,30	—
8,7100	»	46,53	53,47	30 ,45	—
9,1828	»	47,85	52,15	30 ,50	—
10,0790	»	50,22	49,78	30 ,50	—

Il benzofenone si combina chimicamente con la difenilamina formando un composto di addizione.

1 mol. difenilamina + 1 mol. benzofenone.

Le miscele fuse dei due componenti sono colorate in giallo dorato.

L'eutettico composto-difenilamina fonde a circa 28°,7, quello composto-benzofenone fonde a circa 24°.

Il composto $(C_6H_5)_2CO \cdot (C_6H_5)_2NH$ fonde a 30°,85.

Questo composto, formandosi con lentezza, permette di ottenere alcuni punti di solidificazione che stanno al disotto della temperatura dell'eutettico difenilamina-composto, come si può rilevare dai dati trascritti nella tabella precedente e dalla figura 3, I.

Il benzofenone impiegato era molto puro come indica il suo punto di solidificazione e delle due modificazioni allotropiche conosciute di questa sostanza noi abbiamo impiegato quella più stabile alla temperatura ordinaria e che presenta il punto di fusione più elevato.

Sassari. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

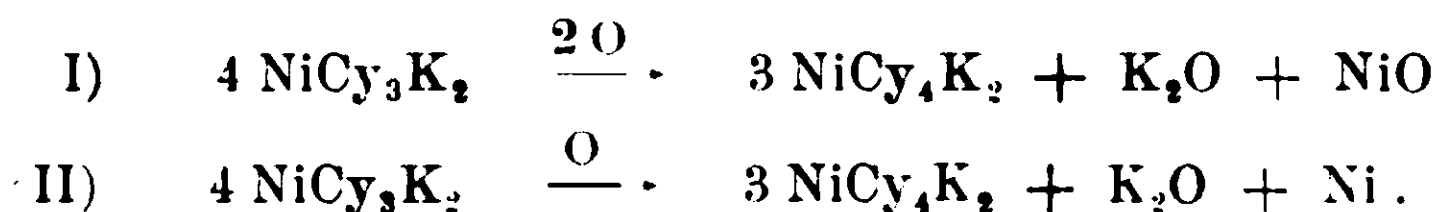
Composti del nichel monovalente.

Nota III. di I. BELLUCCI.

Con una recente comunicazione [1] su questo stesso argomento ho resa nota la grande tendenza che ha il cianosale rosso $NiCy_3K_2$ del nichel monovalente, ad ossidarsi, ossia a ripassare al cianosale giallo $NiCy_4K_2$ derivato dal nichel bivalente.

Tale riossidazione si compie in soluzione acquosa secondo gli schemi:

$$\text{I)} \quad 4\,NiCy_3K_2 \xrightarrow{2\,O} 3\,NiCy_4K_2 + K_2O + NiO$$

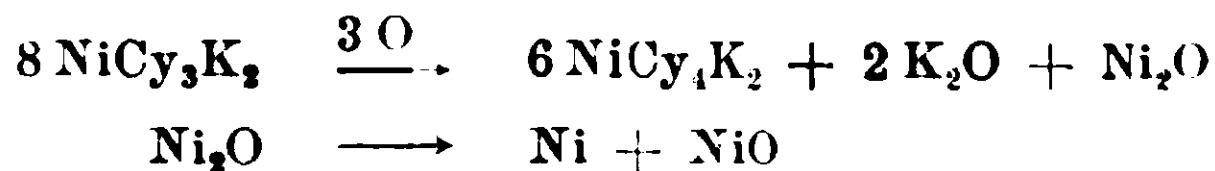
$$\text{II)} \quad 4\,NiCy_3K_2 \xrightarrow{O} 3\,NiCy_4K_2 + K_2O + Ni\,.$$

[1] Gazz. Chim. Ital., *49*, II, 70 (1919).

Trattasi cioè di un passaggio in cui, per la deficenza degli anioni Cy', si verifica una separazione parziale del potassio e del nichel esistenti nel cianosale rosso. L'eliminazione del potassio avviene costantemente, come è naturale, allo stato di ossido (KHO); quella del nichel può invece realizzarsi sotto forma di ossido ovvero allo stato elementare, a seconda che nel processo stesso trovisi o meno disponibile a sovrattutto in condizioni adeguate l'ossigeno necessario.

Così, aggiungendo acqua ossigenata alla soluzione del cianosale rosso, l'ossidazione procede secondo lo schema I, ossia anche il nichel risulta ossidato; se invece la soluzione dello stesso cianosale rosso si abbandona a temperatura ordinaria, entro un recipiente chiuso da tappo smerigliato, per modo che agisca in massima parte soltanto l'ossigeno combinato dell'acqua (cioè un agente ossidante molto più blando dell'acqua ossigenata), il nichel si separa secondo lo schema II allo stato metallico, in squame sottilissime, formanti una bella patina nera lucente che aderisce e ricopre la parete interna del recipiente.

Vi sono poi casi intermedi nei quali l'ossidazione procede promiscuamente secondo i due schemi riportati, lasciando cioè separare una miscela di ossido idrato di nichel e di nichel metallico polveroso, come avviene, ad esempio, quando si espone la soluzione del cianosale rosso all'aria, ossia all'azione dell'ossigeno atmosferico. In dette miscele il rapporto fra le quantità di ossido di nichel e di nichel metallico è molto variabile dipendendo dalle condizioni in cui si svolge il processo ossidativo e soprattutto dalla velocità con cui questo si compie; così riscaldando la soluzione del cianosale rosso all'aria, aumenta la proporzione del nichel metallico rispetto a quella che si separa nell'identica ossidazione più lenta lasciata compiere a temperatura ordinaria [1]. Queste miscele di nichel metallico e di

[1] Se tali miscele risultassero da una decomposizione del sottossido Ni_2O, la cui formazione potrebbe supporsi nel processo ossidativo in questione:

$$8\,NiCy_3K_2 \xrightarrow{3\,O} 6\,NiCy_4K_2 + 2\,K_2O + Ni_2O$$
$$Ni_2O \longrightarrow Ni + NiO$$

i rapporti atomico molecolari $Ni : NiO$ dovrebbero nelle miscele stesse non discostarsi molto da quello 1 : 1. Non troverebbero allora spiegazione i cas

idrato di nichel si presentano colorate più o meno intensamente in nero a seconda della maggiore o minore proporzione di nichel metallico che contengono. Ancora umide, trattate a temperatura ordinaria e fuori del contatto dell'aria, con soluzione diluita di cianuro potassico non comunicano a quest'ultimo una colorazione rossa (ciò che esclude in esse la presenza del sottossido Ni_2O), ma lasciano sciogliere saltanto la parte di $Ni(OH)_2$ che contengono, colorando la soluzione in giallognolo per formazione del cianosale $NiCy_4K_2$, mentre rimane indisciolto il nichel metallico allo stato polveroso nero [1]. In luogo del cianuro potassico può adoperarsi una soluzione di ammoniaca, addizionata di un poco di cloruro ammonico, la quale parimenti scioglie soltanto l'ossido di nichel, assumendo una colorazione violacea.

Scopo della presente Nota è di completare l'esame delle ricerche eseguite circa venticinque anni or sono su questo argomento da Th. Moore [2], il quale attribuì, conviene ancora ricordarlo, alla soluzione del cianosale rosso il grado di ossidazione Ni_3X_2 in luogo di quello NiX che ho dimostrato invece realmente spettargli. Sgombrato così il campo di queste ricerche dalle inesattezze esistenti ancora nella relativa e brevissima letteratura, inesattezze sorte in dipendenza diretta dalla ora ricordata erronea interpretazione, riuscirà più agevole procedere poi a nuove indagini tendenti a maggiormente illustrare il grado di ossidazione monovalente del nichel, di per sè stesso ed in speciale parallelo con quello corrispondente del rame.

---

in cui si riscontra invece prevalenza di nichel metallico rispetto a tale rapporto, come si è ad esempio verificato nelle esperienze compiute in proposito da Moore (loc. cit.) nelle quali questi ha avuto risultati vicini al rapporto $2Ni + NiO$, da cui ha creduto dedurne la formola del sottossido Ni_3O.

[1] Dato il suo stato di grande suddivisione, con l'andare del tempo, può avvenire che anche un poco di nichel lentamente si sciolga nella soluzione di cianuro potassico, svolgendo idrogeno. Può allora comparire una leggera colorazione rossa in vicinanza del nichel indisciolto, dovuta all'azione dell'idrogeno nascente sul cianosale giallo $NiCy_4K_2$ che trovasi in soluzione.

[2] Chemic. News. *68*, 295 (1893); *71*, 81 (1895).

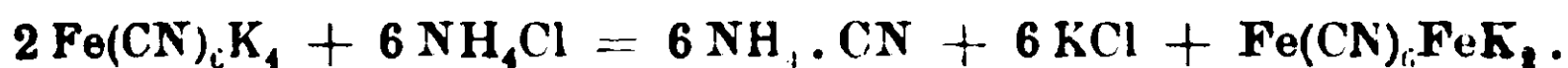
***

Moore (loc. cit.) non essendo riuscito, come ho già rammentato, ad isolare il cianosale rosso, nè a raccogliere inalterato il cianuro rosso-arancio, che da esso può precipitarsi per aggiunta di un acido, ha tentato, quale compendio delle sue ricerche sull'argomento, di preparare il sottossido di nichel, corrispondente per grado di ossidazione al cianosale rosso. Non potendo certamente precipitare tale ossido per mezzo di alcali (la soluzione cianurata rossa non lascia rivelare il nichel nemmeno con solfuro ammonico), Moore ha riscaldato, in atmosfera inerte, la soluzione rossa con un eccesso di cloruro ammonico, onde provocare da essa l'eliminazione del cianogeno allo stato di cianuro ammonico volatile [1]. Questo A. è giunto in tal modo ad ottenere come precipitato nero il sottossido $Ni_3O, 2H_2O$, corrispondente cioè al grado di ossidazione Ni_3X_2 da lui assegnato alla soluzione cianurata rossa del nichel.

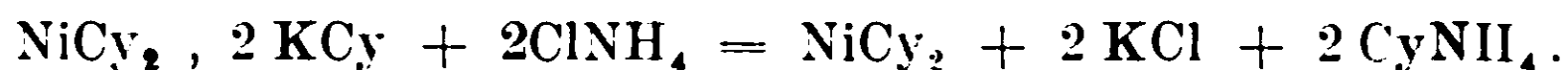
Io ho ripetuto sperimentalmente tale preparazione seguendo le indicazioni dettate in proposito da Moore, cominciando però dal precisare l'azione che il cloruro ammonico esercita a caldo sopra una soluzione del cianosale giallo $NiCy_4K_2$, del nichel bivalente, per poi passare a quella dello stesso cloruro ammonico sulla soluzione del cianosale rosso, del nichel monovalente.

Azione del cloruro ammonico sopra una soluzione del cianosale giallo $NiCy_4K_2$. — Una soluzione al 5 % di $NiCy_4K_2$ posta a bollire insieme ad un piccolo eccesso di cloruro ammonico, dopo qualche tempo (circa 1/2 ora) si decolora lasciando depositare tutto il nichel allo stato di cianuro $Ni(CN)_2$ come sostanza polverosa, colore celeste. I prodotti volatili di tale reazione, raccolti in soluzione di idrato

(1) L'azione del cloruro ammonico sulle soluzioni dei cianosali metallici complessi non era nuova. Già prima di Moore, nel 1885, Etard e Bemont (Journ. f. prakt., *31*, 430) facendo gocciolare una soluzione di prussiato giallo sovra una bollente di cloruro di ammonio, in assenza di aria, avevano ottenuto la reazione:

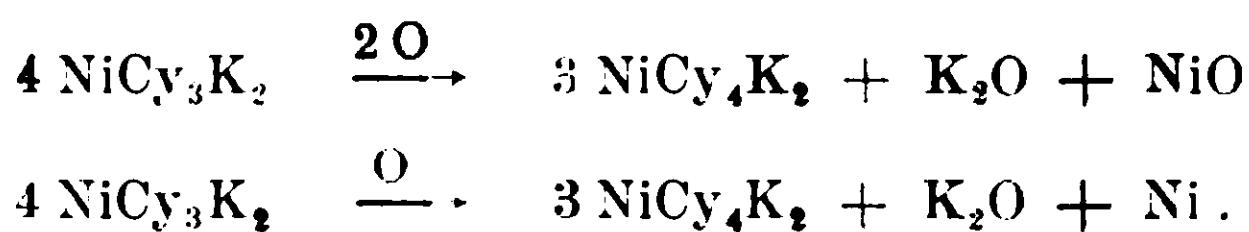
$$2\,Fe(CN)_6K_4 + 6\,NH_4Cl = 6\,NH_4.CN + 6\,KCl + Fe(CN)_6FeK_2.$$

alcalino, sono rappresentati da acido cianidrico ed ammoniaca (cianuro ammonico), oltre a piccole quantità di acido cloridrico.

Il nichelocianuro $NiCy_4K_2$ reagisce quindi a caldo con la soluzione di cloruro ammonico, solo per il suo contenuto di cianuro potassico, mentre il cianuro di nichel resiste in tali condizioni completamente inalterato:

$$NiCy_2, 2KCy + 2ClNH_4 = NiCy_2 + 2KCl + 2CyNH_4.$$

Azione del cloruro ammonico sopra una soluzione del cianosale rosso $NiCy_3K_2$. — Due reazioni intervengono in questo caso:

1° una, ossidativa, in base alla grande tendenza che ha il cianosale rosso $NiCy_3K_2$ a riossidarsi a cianosale giallo $NiCy_4K_2$. Per quanto sopra si è ricordato tale processo potrà compiersi secondo gli schemi:

$$4NiCy_3K_2 \xrightarrow{2O} 3NiCy_4K_2 + K_2O + NiO$$

$$4NiCy_3K_2 \xrightarrow{O} 3NiCy_4K_2 + K_2O + Ni.$$

Dato che il riscaldamento della soluzione rossa si compie in ambiente inerte, ossia con l'intervento del solo ossigeno combinato dell'acqua, come nelle esperienze eseguite dal Moore, il processo di ossidazione procederà in massima parte giusta il secondo di tali schemi, ossia provocando separazione di nichel metallico polveroso.

2° un'altra, dovuta all'azione del cloruro ammonico sul nichelo-cianuro giallo $NiCy_4K_2$, formatosi nella prima reazione, per cui si genererà come sopra si è visto, un precipitato di cianuro $Ni(CN)_2$.

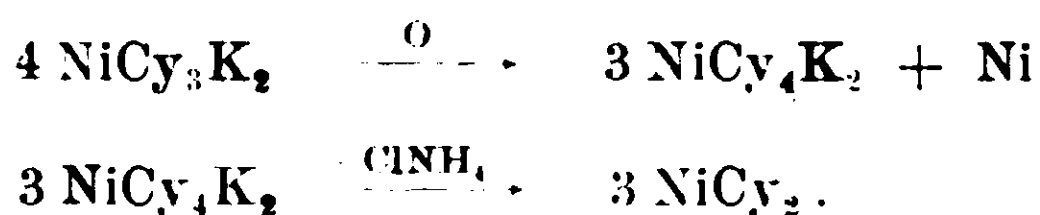
La prima reazione, quella ossidativa, procede molto rapida data la presenza del cloruro ammonico che apporta di continuo nella soluzione reagente un certo grado di acidità. Il cloruro ammonico difatti, per la leggera idrolisi che presenta, lascia, durante l'ebollizione della sua soluzione, volatilizzare continuamente ammoniaca, rimanendo così indietro nella soluzione stessa l'acido cloridrico corrispondente il quale si combina con la potassa che si forma durante il processo di ossidazione $NiCy_3K_2 \rightarrow NiCy_4K_2$.

L'azione del cloruro ammonico in un primo tempo rende quindi molto rapido il passaggio $NiCy_3K_2 \rightarrow NiCy_4K_2$ che procede secondo i due schemi su riportati con separazione di Ni o di NiO, mentre in un secondo tempo precipita il cianuro $NiCy_2$. Così avverrebbe se si aggiungesse cautamente un acido, in luogo del cloruro ammonico, che ha però sugli acidi liberi il vantaggio di potere offrire alla reazione in questione un grado di acidità costante ma debole, senza pericolo di eccedere nell'intensità di questa.

Da quanto ora si è esposto emerge chiaro come la seconda reazione prodotta per l'insistente opera del cloruro ammonico, vale a dire la copiosa precipitazione del cianuro $NiCy_2$, appaia, agli scopi della operazione, ingombrante, più che superflua, giacchè per ottenere il precipitato nero del supposto sottossido, il solo che interessa, basta fermarsi alla prima rapida fase.

In ogni modo, riscaldando, come ha fatto Moore, una soluzione di cianosale rosso $NiCy_3K_2$ in atmosfera inerte, con eccesso di cloruro ammonico, deve originarsi un precipitato formato da una miscela di poco nichel metallico, polveroso, (inevitabilmente frammisto ad un pò di ossido idrato $Ni(OH_2)$), deve svolgersi cianuro ammonico e la soluzione finale risultare incolore e priva di nichel:

$$4\,NiCy_3K_2 \xrightarrow{O} 3\,NiCy_4K_2 + Ni$$

$$3\,NiCy_4K_2 \xrightarrow{ClNH_4} 3\,NiCy_2\,.$$

Queste previsioni si sono completamente avverate con l'esperienze da me compiute in tal senso, seguendo le indicazioni di Moore.

Una certa quantità di cianosale rosso $NiCy_3K_2$, appena isolato allo stato puro [1], venne disciolto in poca acqua precedentemente bollita e fatto poi passare direttamente dall'imbuto a robinetto entro un palloncino contenente un piccolo eccesso di soluzione di cloruro ammonico al 5 $^0/_0$, mantenendo durante queste operazioni una vivace corrente di idrogeno, sia nell'interno dell'imbuto a robinetto che nel palloncino. Quest'ultimo era munito di un tappo a due fori, per uno dei quali passava un tubo adduttore di idrogeno, prolungantesi fin

[1] Vedi Nota I. Gazz. chim. Ital. *43*. II, 569 (1913).

entro il palloncino, mentre nell'altro era innestato un refrigerante a ricadere, collegato nella sua parte superiore con una piccola boccia di lavaggio contenente una valvola d'acqua.

Il palloncino veniva riscaldato in bagno d'olio, senza innalzare la temperatura al di sopra di quella necessaria per una moderata ebollizione del liquido. Appena iniziato il riscaldamento in corrente di idrogeno, si forma un precipitato nero polveroso, frammisto a piccole e sottili squame nere lucenti, mentre la soluzione passa dal colore rosso al giallognolo. Dopo un'ebollizione prolungata per circa mezz'ora, essendo la soluzione divenuta pressochè incolore si sospende il riscaldamento, lasciando raffreddare in corrente d'idrogeno. Entro lo stesso palloncino si lava poi l'abbondante precipitato nero grigiastro, così formatosi, per decantazione prima con acqua, poi, sempre secondo consiglia Moore, con soluzione diluita e calda di ammoniaca addizionata di un pò di cloruro ammonico. L'ammoniaca colorandosi in bleù viola, scioglie gran parte del precipitato, ed i lavaggi con essa si proseguono finchè più non si colora. Il residuo polveroso nero, raccolto su filtro, lavato ripetutamente con acqua, venne ben spremuto alla pompa e posto quindi in essiccatore nel vuoto su cloruro di calcio.

L'ammoniaca con cui si sono compiuti i lavaggi asporta dal precipitato il cianuro $Ni(CN)_2$, che può separarsi per acidificazione, col suo colore celeste chiaro; la soluzione ammoniacale, per evaporazione spontanea, lascia altrimenti deporre in minuti cristallini violetti un prodotto di addizione del cianuro stesso con l'ammoniaca (¹).

Il residuo polveroso nero, seccato su cloruro di calcio, rimane apparentemente inalterato all'aria; non contiene cianogeno e presenta le seguenti proprietà:

1° È attratto da un magnete.

2° Conduce la corrente elettrica (²).

(¹) Bernoulli e Grether (Chemik. Zeit. 1901, 436) hanno descritto il composto cristallino violetto $2(Ni(CN)_2, NH_3), H_2O$ ottenuto per l'appunto sciogliendo il cianuro di nichel in ammoniaca. Vedi anche K. A. Hofmann e Höchtler, Ber. *36*, 1149 (1903).

(²) Venne confezionata con la sostanza in esame una pastiglia fortemente compressa, nella quale si innestarono due laminette di rame, che distavano circa un centimetro nell'interno della massa. Corrente di 2-3 volt; milliamperometro inserito nel circuito.

3° Si scioglie negli acidi solforico e cloridrico svolgendo idrogeno [1]; in acido nitrico con sviluppo di vapori rossi. Formansi in ogni caso i relativi sali acidi NiX_2.

4° Si scioglie a caldo ed insistendo in soluzione concentrata di cianuro potassico, svolgendo idrogeno e dando il cianosale giallo $NiCy_4K_2$.

5° Separa a temperatura ordinaria argento metallico da una soluzione neutra di nitrato di argento [2]. Ho compiuto in proposito le seguenti prove quantitative sovra due prodotti di differenti preparazioni, determinando l'argento precipitato in rapporto al nichel passato in soluzione. L'argento precipitato veniva ben lavato con acido solforico diluito.

a) A gr. 0,2486 di nichel passato in soluzione corrisposero gr. 0,8808 di argento precipitato, equivalenti a gr. 0.2398 di nichel (96,46 °/₀ di nichel).

b) A gr. 0,1870 di nichel id. id. corrrisposero gr. 0,6590 di argento, equivalenti a gr. 0,1792 di nichel (95,78 °/₀ di nichel).

La sostanza analizzata contiene adunque circa il 96 °/₀ di nichel ciò che indica, insieme agli altri caratteri sopra esposti, trattarsi fondamentalmente di nichel metallico. Considerando infatti le difficoltà della sua preparazione, connesse, come abbiamo visto, a numerose e svariate manipolazioni, nonchè lo stato di grande suddivisione che ne facilita l'ossidabilità all'aria, resta giustificata la presenza del 4 °/₀ di materiali estranei (ossigeno, acqua, piccole quantità di silice e di alcali) che inquinano il nichel metallico esaminato.

Rammento peraltro che per la formula $Ni_3O, 2H_2O$, ammessa dal Moore, si calcola il 77,2 °/₀ di nichel. Certamente, non prendendo tutte le precauzioni sopra ricordate per eseguire l'esperienza in questione.

(1) L'idrogeno che si svolge ha un leggero odore disgustoso dovuto alla presenza nel precipitato di piccole quantità di carburo (carburo di nichel ?) che si formano durante l'ebollizione della soluzione cianurata, per quanto eseguita moderatamente in bagno di olio.

(2) In una prova in bianco da me eseguita, ponendo un leggero strato di nichel metallico polveroso (ottenuto riducendo in corrente di idrogeno, a moderato calore, un ossido di nichel) in fondo ad una soluzione neutra di nitrato di argento, ho col lungo riposo ottenuto delle magnifiche arborescenze di argento, di splendore bianco lucente, le quali, partendo dallo strato sottostante di nichel si innalzavano quà e là verticalmente per qualche centimetro entro la massa del liquido divenuto verde.

la percentuale del nichel nel prodotto nero che si ottiene può di molto abbassarsi e discendere anche al disotto del 77,2 % trovato da Moore. A tale proposito appare in verità strano come questo A., che ha con altre ricerche dimostrato una singolare perizia nella chimica del nichel [1], mentre ha compiuto la preparazione di cui ci occupiamo in ambiente inerte, sia da ultimo ricorso ad essiccare il prodotto ottenuto esponendolo senz'altro, ancora umido, alla temperatura di 100° all'aria, operazione certamente non confacente alla stabilità di un supposto sottossido Ni_3O, inferiore per grado di ossidazione anche alla forma NiX. [2].

Dimostrato del resto dalle mie precedenti ricerche che i cianosali rossi del nichel derivano dal nichel manovalente, ossia appartengono al grado di ossidazione NiX e non a quello Ni_3X_2 indicato dal Moore, veniva a mancare di fondamento anche l'esistenza del sottossido Ni_3O, da quelli direttamente ottenibile, apparendo già a priori inesplicabile come per semplice trattamento con cloruro ammonico potesse avvenire una degradazione del tipo di ossidazione NiX in quello Ni_3X_2.

Il sottossido Ni_3O, $2\,H_2O$ descritto da Moore è una miscela di nichel metallico polveroso e di ossido idrato di nichel (NiO, aq.) secondo un rapporto casuale fra i tanti possibili in funzione delle condizioni o meglio precauzioni che si osservano nella preparazione e nell'essiccamento del prodotto in questione.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

[1] Devesi allo stesso Th. Moore [Chemic. News. *72*, 92 (1895)] l'importante dosaggio volumetrico del nichel col cianuro potassico, riportato in tutti i trattati di analitica.

[2] Moore ha rinvenuto nel suo prodotto il 5,86 % di SiO_2, un contenuto cioè di silice così elevato da trovare ben difficilmente spiegazione nell'attacco del vetro dei recipienti. Dopo il ricordato essicamento a 100° egli ha ritenuto che la detta silice potesse ancora conservare il 10 % di acqua e così ha corretto gli originari risultati dell'analisi (I), trasformandoli nel modo seguente (II):

	I	II	Calcol. per Ni_2O, $2H_2O$
Ni	71,16	76,34	77.20
H_2O	16,04	16,58	15,79
SiO_2	5,86	—	—
Alcali	0,35	—	—
O (per differ.)	6,59	7,08	7,01
	100.00	100.00	

Un reattivo sensibilissimo del cobalto.

Nota di I. BELLUCCI.

E' generalmente ammesso che l' α-nitroso β-naftolo $C_{10}H_6 . O . NOH$ sia uno dei reattivi più sensibili finora conosciuti per il cobalto [1]. Essendo pochissimo solubile in acqua (a temp. ordin. 1:5000) esso suole per questo scopo adoperarsi in soluzione acetica, ovvero in soluzione acquosa allo stato di sale sodico. In entrambi i casi, aggiunto alla soluzione di un comune sale di cobalto, insolubilizza completamente quest'ultimo, dando origine a precipitati amorfi, voluminosi, di colore rosso-porpora.

In soluzione acetica, e specialmente in presenza di una debole acidità minerale, genera il sale complesso interno $(C_{10}H_6 . O . NO)_3Co$, derivato dal cobalto trivalente, dappoichè una parte dei reattivo si riduce per ossidare il cobalto, a somiglianza di quanto avviene, a spese dell'acido nitroso, quando da un sale cobaltoso si ottiene il sale di Fischer $Co(NO_2)_6K_3$. In soluzione acquosa neutra, allo stato di sale sodico, forma invece, per semplice doppio scambio, il sale complesso interno $(C_{10}H_6 . O . NO)_2Co$, derivato dal cobalto bivalente [2].

Entrambi questi precipitati si prestano ad un dosaggio ponderale del cobalto. Se però il cobalto è presente in quantità molto piccola, o addirittura in tracce, l'aggiunta del nitrosonaftolo, nell'una o nell'altra delle forme ricordate, non provoca più, almeno per qualche tempo, un precipitato, ma soltanto una colorazione rossa più o meno intensa. Tale colorazione non è dovuta ad una vera solubilità del complesso interno cobaltico o cobaltoso, ma sebbene alla tendenza che questi ultimi hanno a permanere allo stato colloidale. Difatti se la colorazione rossa è notevolmente accentuata, dopo qualche tempo (spesso parrecchie ore) a temperatura ordinaria, o rapidamente riscaldando, si ha anche in questi casi lo sfioccamento di un tenue precipitato rosso che si depone al fondo, mentre il liquido sovrastante diventa

(1) H. Grossmann, Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts 1913. Vol. *16* della Collez. Margosches « Die Chemische Analyse »; p. 58; 109; 131.

(2) Ilinski e Knorre, Ber. *18*, 699 (1885).

incolore. Se invece la colorazione stessa è tenue, essa si conserva generalmente per lungo tempo.

Ne consegue che il nitroso-naftolo può essere impiegato sia nella ricerca qualitativa del cobalto (precipitato rosso o colorazione rossa) sia nella determinazione quantitativa di questo metallo, la quale potrà svolgersi ponderalmente o colorimetricamente a seconda delle quantità che di esso risultano presenti nel materiale in esame ([1]).

Per la ricerca di tracce di cobalto, della quale unicamente intendo occuparmi in questa breve Nota, è stato sulle prime adoperato il nitroso-naftolo in soluzione acetica ([2]). Si constatò però che questa soluzione non può conservarsi inalterata, per cui Atack ([3]) ha recentemente proposto che per scopi analitici tale reattivo sia invece impiegato allo stato di sale sodico, disciolto in acqua. Precisamente questo A. consiglia di preparare il reattivo bollendo g. 0,1 di nitroso-naftolo con 20 cc. di acqua, cui sieno stati aggiunti 5 cc. di soda caustica diluita, filtrando e portando con acqua la soluzione a 200 cc. Preparato in tal modo il reattivo si conserva lungamente inalterato e, ciò che maggiormente interessa, fa raggiungere rispetto al cobalto una sensibilità più elevata di quella cui può pervenirsi col nitroso-naftolo in soluzione acetica.

E. G. Iones ([4]), che, pure molto recentemente, si è occupato della ricerca colorimetrica del cobalto per mezzo dell' α-nitroso β-naftolo, ha ottenuto buoni risultati impiegando la soluzione acquosa del sale sodico, preparata secondo le ricordate indicazioni di Atack.

I limiti di sensibilità raggiunti da questi AA. con l' α-nitroso β-naftolo possono così riassumersi:

	Mgr. Co per cc.	Co : H_2O
Ilinski e Knorre	0,059	1 : 0,01695 × 10^6
Atack	0,001	1 : 10^6
Iones	0,001	1 : 10^6

([1]) Per notizie dettagliate circa l'impiego dell' α-nitroso β-naftolo ne dosaggio ponderale del cobalto e relative separazioni da altri metalli, vedasi una mia Nota recente pubblicata in questa Gazzetta (*49*, II, 187).

([2]) Ilinski e Knorre (loc. cit.) — Chapin, Iourn. Americ. Chemic. Soc. *29*, 1029 (1897).

([3]) Iourn. Soc. Chem. Ind. *34*, 641 (1917).

([4]) Chemic. News *117*, 336 (1918).

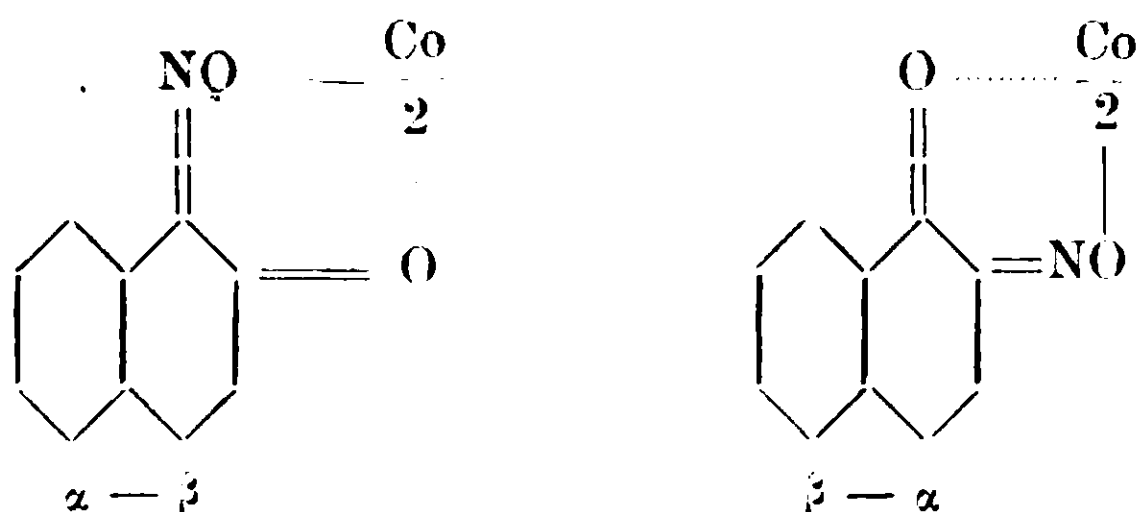
Vedasi anzitutto, in accordo con quanto sopra si è accennato, come i due ultimi AA., che hanno impiegato il reattivo allo stato di sale sodico disciolto in acqua, abbiano raggiunto una elevata sensibilità (1 mgr. di cobalto per litro), maggiore di quella cui sono pervenuti Ilinski e Knorre adoperando il reattivo stesso disciolto in acido acetico.

Fin dalle prime ricerche su questo argomento analitico, Ilinski aveva incidentalmente osservato che il β-nitroso α-naftolo, isomero dell' α-nitroso β-naftolo finora ricordato, dà parimenti con le soluzioni dei comuni sali di cobalto un precipitato rosso molto simile di aspetto a quello prodotto dal secondo di tali reattivi [1]. Il detto A. si limitò però a questa osservazione qualitativa e da allora in poi, a quanto io conosco, più nulla si rinviene in proposito nella letteratura. Ho voluto perciò sperimentare il β-nitroso α-naftolo nella sua sensibilità di fronte al cobalto, posta in raffronto con quella corrispondente dell'α-nitroso β-naftolo. A compiere queste prove si era condotti anche dal colore meno intenso che, a parità di concentrazione, posseggono le soluzioni del β-α rispetto a quelle dell'α-β, minore intensità evidentemente vantaggiosa per apprezzare meglio le tenui colorazioni rossatre prodotte da tracce di cobalto.

Riferendomi alle ragioni sù esposte ho preferito di adoperare i due nitroso-naftoli allo stato di sali sodici, in soluzione acquosa, attenendomi per entrambi alle proporzioni consigliate da Atack (vedi sopra) [2]. Si generano così con i sali di cobalto i rispettivi complessi interni, isomeri di posizione:

(1) Ilinski trovò che l'α-nitroso α-naftolo non è capace di reagire allo stesso modo con i sali di cobalto, non ha cioè tendenza a dare complessi interni metallici, in accordo col fatto, che sembra di indole generale, per cui non si formano chiusure ad anello stabili ove vi partecipino più di 5-6 termini, compreso l'atomo del metallo.

(2) I due nitroso naftoli si ottengono con facilità, allo stato puro, partendo rispettivamente dall' α o dal β-naftolo, procedendo secondo la indicazioni di Henriques e Ilinski (Ber. *18*, 704 (1885). L' α-β trovasi del resto in commercio.

α — β β — α

derivati, come hanno mostrato le analisi, dal cobalto bivalente.

Nelle esperienze da me compiute sono partito da una soluzione iniziale di cloruro di cobalto puro, il cui esatto titolo, previamente stabilito con determinazioni quantitative, fu riportato a mgr. 2,95 di metallo per centimetro cubo (soluz. $^1/_{20}$N). Questa soluzione madre, successivamente diluita, mi ha servito a prepararne altre a concentrazioni proporzionalmente decrescenti di cobalto. I saggi venivano compiuti a temperatura ordinaria entro piccoli cilindri Nessler, ogni volta su 50 cc. di soluz. cobaltosa alla quale si aggiungeva 1 cc. di reattivo; si capovolgeva e si lasciava in riposo (1). In tali condizioni, con tracce minime di cobalto, si producono delle tenui colorazioni che degradano dal rosso granato al rosa, nettamente risaltabili di fronte ai rispettivi campioni, colorati in giallognolo dalla sola presenza di 1 cc. di reattivo.

Le osservazioni venivano fatte dopo qualche minuto di riposo; si notò che in taluni casi le colorazioni si accentuavano un poco col tempo; in altri, dopo parecchie ore, si osservò invece la scomparsa della colorazione per lo sfioccamento di un tenuissimo precipitato rosso-amorfo, calato al fondo del recipiente.

I risultati da me ottenuti trovansi riassunti nella seguente tabella.

		Colorazione	
Mgr. *Co per cc.*	*Co : H_2O*	α-β	β-α
0,0295	1 : 0,0339 × 10^6	rosa pallido	granato-chiaro
0.00295	1 : 0,339 × 10^6	id.	id.
0,00059	1 : 1,695 × 10^6	rosa pallidiss.	id.
0,000295	1 : 3.390 × 10^6	—	rosa-pallido
0,000059	1 : 16,95 × 10^6	—	rosa-pallidiss.
0.0000295	1 : 33,90 × 10^6	—	—

(1) Data la grande sensibilità dei reattivi in questione, bisogna curare che i lavaggi dei cilindri di Nessler sieno accuratamente compiuti anche con acidi, prima di procedere con essi ad altri saggi.

Come vedesi il β-nitroso α-naftolo porta ad una sensibilità notevolmente più accentuata di quella cui si perviene con l' isomero α-nitroso β-naftolo. Si riesce difatti con il β-α a svelare fino ad 1 mgr. di cobalto in circa 17 litri di acqua, mentre con l' α-β non si arriva oltre la proporzione di 1 mgr. di cobalto in 1-2 litri di acqua. Per un logico paragone rammento che con la dimetilgliossima si è recentemente arrivati a svelare 1 mgr. di nichel in 4-5 litri di acqua ([1]).

Si ha adunque nel β-nitroso α-naftolo il reattivo più sensibile oggi conosciuto per il cobalto ([2]), il cui uso dovrà preferirsi a quello antico dell'α-β soltanto nei rari casi in cui quest'ultimo porti a risultati negativi e si richieda di raggiungere un massimo di sensibilità (ad es.: nella ricerca di tracce minime di cobalto nei sali di nichel che il commercio dichiara esenti di cobalto) ([3]).

Dal lato pratico succederà invero molto raramente di dovere ricercare tracce così minime di cobalto, onde la constatazione da me fatta permane essenzialmente nell'ambito di un puro interesse scientifico, a dimostrare ognor più, se non altro, la meravigliosa resistenza che di fronte al potere dissociante dell'acqua possono con la loro salda costituzione ciclica raggiungere siffatti complessi metallici.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

([1]) Middleton e Miller, Chemic. News *115*, 102 (1917).

([2]) Dopo la pubblicazione del Grossmann sù ricordata, la quale riassume fino al 1913 le notizie analitiche riguardanti il cobalto, è stata descritta da Malatesta e Di Nola [Bollet. Chim. farmac. *52*. 819. (1913)] una nuova sensibilissima reazione colorata del cobalto. Questi due AA. hanno trovato che l'acido 1-2 diammin-antrachinon-3- solfonico, in presenza di ammoniaca, dà con tracce di sali di cobalto una colorazione bleù che permette di svelare fino a mgr. 0,0002 di cobalto per cc., ossia 1 mgr. di cobalto in 5 litri di acqua ($Co : H_2O :: 1 : 5 \times 10^6$).

Come vedesi tale reattivo se presenta una sensibilità maggiore di quella dell' α-nitroso β-naftolo, si mantiene però al disotto di quella del β-nitroso α-naftolo.

([3]) Per la ricerca di tracce di cobalto nei sali di nichel, a mezzo dell'α-nitroso β-naftolo, vedasi la recente pregevole nota di E. G. Iones (loc. cit.).

Sul solfuro di etile 2, 2[1] - biclorurato.

Nota di P. SPICA.

Il solfuro di etile 2, 2[1] - biclorurato è un prodotto che negli ultimi anni acquistò rinomanza nel campo bellico. Usato, a quanto pare, per la prima volta dai tedeschi di Ypres, fu ed è noto coi nome di *yprite*, voce questa al cui suono non pochi avrebbero, come hanno perduta, la loro tranquillità.

I nemici dell' intesa non risparmiarono nemmeno contro di noi questo mezzo di offesa, e quindi rientrò tra il materiale che, nel laboratorio da me diretto sin dal febbraio del 1918, fu argomento di studio e a me e a distinti Ufficiali che ebbi sin qui impavidi quali compagni di lavoro. — L' yprite è sicuramente una sostanza molto dannosa, ma affrontata con buone precauzioni non offre pericoli rilevanti. Noi, al pari di tanti altri, studiammo e per poterla avere con processi spediti, e per determinarne i caratteri onde riconoscerla anche in piccola quantità quando fosse sparsa in un dato ambiente o sopra date sostanze. Quale i nostri nemici l'hanno adoperata, cioè in soluzione benzoliea o clorobenzolica, dentro a proiettili che esplodendo la diffondevano nell'aria, è un prodotto quasi puro, che sicuramente dev'essere stata preparato con processo assai facile a noi tuttora ignoto, probabilissimamente diverso da quello che servì a V. Meyer, il quale l'ebbe pel primo nel 1876 (*Ber.*, XIX, 3260), e diverso da quello che in Francia si era adottato. Infatti il processo del Meyer richiede il passaggio attraverso al glicol, sostanza di preparazione non facile, e il processo francese, nel quale si adopera del cloruro di solfo, dà un prodotto che è assai impuro ed alterabile.

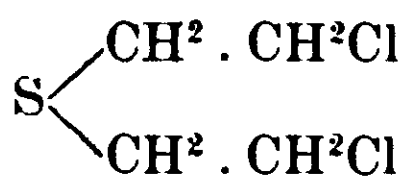
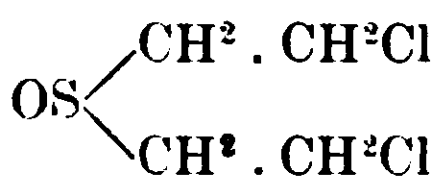
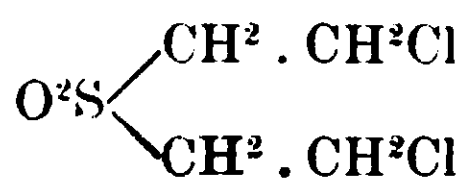
Il dott. Giuseppe Velardi consegnò, or sono quasi tre mesi, per mio mezzo alla Presidenza dell'Istituto Veneto un plico suggellato contenente la descrizione del processo col quale nel mio laboratorio l'yprite venne preparata, processo assai semplice, che dà yprite tanto buona quanto e forse più di quella tedesca, processo che, se la guerra non fosse ormai per fortuna dell'umanità finita, avrebbe potuto essere adottato, e nell'Italia nostra, per preparare tanto materiale da spargerne a iosa sulle schiere nemiche.

E detto questo, senza svelare pel momento la reazione che servì di base alla detta preparazione, io accenno sommariamente ai caratteri di questa sostanza e alle reazioni adottate nel mio laboratorio pel riconoscimento.

È adunque il solfuro di etile 2, 2' - biclorurato un prodotto liquido alla temperatura ordinaria, incolore, con lieve odore che ricorda quello d'aglio, di peso specif. = 1,275 a 15°. Lo si può solidificare per raffreddamento con un miscuglio di neve e sale e cristallizza allora in lunghi aghi bianchi di splendore serico, fusibili a 10-11°. Riscaldato all'aria, può distillare alla temperatura di 215-217°, ma in parte si decompone svolgendo gas cloridrico. Meglio e bene si può distillare a pressione ridotta, con che, se la pressione è tale da farlo distillare al di sotto di 180-185° (sotto 20-25 cm.), non si decompone affatto e si ha di aspetto bellissimo. È pochissimo solubile in acqua, si scioglie in alcole e meglio in etere, benzolo, cloro-benzolo, solfuro di carbonio, cloroformio, acido acetico glaciale. Le soluzioni fatte con solventi neutri, se il prodotto era puro, sono incolori e neutre. Ma la soluzione acquosa e quella alcoolica assumono lentamente reazione acida per acido cloridrico in seguito ad idrolisi. Se la soluzione acquosa si fa a caldo e si opera in apparecchio a distillazione, mentre la maggior parte del prodotto distilla con l'acqua, l'idrolisi si rende sempre più marcata, e una quantità di sostanza che l'acqua non potrebbe disciogliere a freddo, lentamente si scioglie, dando a lungo nel distillato dell'acido cloridrico, mentre resta un prodotto sciropposo contenente con tutta probabilità del tiodiglicol.

Il solfuro di etile biclorurato è un prodotto ossidabile e da ciò dipende l'uso di cloruro di calce, del pergamangato potassico, ecc. proposti per neutralizzarne gli effetti. Per averne i prodotti di ossidazione, può servire l'ac. nitrico concentrato, ma l'azione va lenta e non è sempre costante ed io ho trovato più opportuno ossidarlo con l'acqua ossigenata con la quale si ottengono prodotti nettamente definiti e costanti. Se specialmente si può disporre di soluzione concentrata di acqua ossigenata (al 30 %, — Peridrol di Merck), si può trasformare facilmente il solfuro di etile biclorurato facendone una soluzione in ac. acetico glaciale e versandovi lentamente un eccesso di ossidante: si ha sviluppo di calore e dopo breve tempo comincia la cristallizzazione di uno dei prodotti di ossidazione « il solfone »

corrispondente. Nel liquido fortemente acetico dal quale il solfone si è deposto, resta disciolto un prodotto discretamente volatile col vapor d'acqua, che può essere isolato in gran parte per concentrazione a b. m., che fonde a 50-52° ed è probabilmente il solfossido, cioè il prodotto intermedio tra il solfuro biclorurato e il solfone:

$$S\left\langle\begin{matrix}CH^2\,.\,CH^2Cl\\CH^2\,.\,CH^2Cl\end{matrix}\right.\qquad OS\left\langle\begin{matrix}CH^2\,.\,CH^2Cl\\CH^2\,.\,CH^2Cl\end{matrix}\right.\qquad O^2S\left\langle\begin{matrix}CH^2\,.\,CH^2Cl\\CH^2\,.\,CH^2Cl\end{matrix}\right.$$

solfuro f. 10° — solfossido f. 50° — solfone f. 110°

Tra questi prodotti il primo, sia direttamente, sia in soluzione, sia allo stato di vapore, e in questo stato, pare meglio in presenza di solventi, esercita sulla cute e sulle mucose forte irritazione che può giungere fino a potente vescicazione assai dolorosa e tormentosa; il solfone, che si può avere in cristalli di 2-3 mm. di diam., è quasi non volatile col vapor d'acqua e non manifesta più azione irritante; il secondo, cioè il solfossido, specialmente trasportato in vapore dai solventi, esercita azione alquanto irritante sugli occhi e sulla cute.

Intorno al modo di riconoscere il solfuro di etile biclorurato, varie ricerche furono fatte in altri laboratorii, e per trovare reattivi specifici e per averne di molto sensibili. Furono proposti: il *permanganato potassico*, che scolorandosi lascerebbe riconoscere mg. 0,15 di sostanza; il *β-naftol*, che, dando un intorbidamento quando sulla sua soluz. alcoolica e fortemente alcalina si fa agire l' yprite, permette di determinarne nefelometricamente mg. 0,06; lo *ioduro di sodio*, che trasformerebbe, sec. Grignard, l' yprite in solfuro di etile biiodurato, solido, incoloro, insolubile e permetterebbe di riconoscere mg. 0.25 di sostanza; la *carta amido-iodurata*, che, colorandosi con l'anidride solforosa prodottasi per decomposizione ed ossidazione dell'yprite se fatta passare per un tubo pieno di pomice e scaldato, ne farebbe riconoscere mg. 0,05-0,07: la *carta rosso-Congo*, che farebbe riconoscere mg. 0,4-0,7 di yprite, svelandone la corrispondente dose di ac. cloridrico che ne fa svolgere per riscaldamento a 55° l'ac. solforico conc; lo *iodoplatinato di sodio*, sotto forma di carta reattiva, che si colora in rosso-porpora e poi in azzurro sotto l'azione dell'yprite (ne lascerebbe riconoscere mg. 0,02).

Di tutti questi reattivi, uno solo pare specifico ed è quello allo iòduro sodico proposto dal Grignard; gli altri, pur essendo molto sensibili, non possono essere ritenuti reattivi adatti che quando si sappia che siano assenti altre sostanze capaci di produrre fenomeni analoghi a quelli che l' yprite dà. Ora le esperienze da me istituite hanno condotto ad ammettere che se si fa venire dell'aria ypritica in una soluzione acetica di acqua ossigenata concentrata (al 30 %), si vedono formare prima attorno nel tubo adduttore dell'aria che sia affilato, e poi anche in seno al liquido dei cristallini aghiformi incolori del prodotto di ossidazione dell' yprite.

Analogamente se si fa venire per un tubo sottile l'aria ypritica in una soluzione calda di monosolfuro sodico, come ha potuto ripetutamente constatare il Dott. Giuseppe Velardi, si forma un intorbidamento bianco dovuto alla produzione del *disolfuro dietilenico non scindibile* di Meyer.

Le prove anzidette non furono ripetute e disposte in modo da conoscere i limiti delle reazioni, ma è sicuro che si tratta di reazioni oltre che specifiche assai sensibili, e tra esse la seconda più della prima.

In una ricerca sull'aria ypritica io propongo di fare venire questa lentamente attraverso ad un tubo del diametro di 4-5 mm., piegato ad U ed avente nella curvatura una piccola bolla nella quale si farebbe venire qualche goccia del reattivo (soluz. acquosa conc. di Na^2S, o soluz. acetica di H^2O^2).

Bologna, 10 dicembre 1918.

Sulla trasformazione dell'asparagina e del malato ammonico nel dipeptide dell'acido aspartico (1)

Nota di C. RAVENNA e G. BUSINELLI.

È stato dimostrato da Pringsheim (2) che facendo bollire la soluzione acquosa dell'asparagina ordinaria (levogira), essa viene facilmente in parte racemizzata. Per l'esecuzione di una ricerca che verrà pubblicata a suo tempo, abbiamo avuto occasione di preparare una quantità notevole di asparagina destrogira ed approfittammo, a tal fine, dell'osservazione di Pringsheim. La soluzione di asparagina che si manteneva all'ebollizione dalle 18 alle 24 ore, veniva poi concentrata a varie riprese: si separava così da principio la sola asparagina levogira ed infine il miscuglio inattivo dei due antipodi ottici da cui veniva isolato l'isomero destrogiro, non essendosi dimostrato agevole il metodo meccanico, per mezzo delle muffe che distruggono rapidamente il composto naturale. Le ultime acque madri da cui erano state separate le due asparagine, per ulteriore concentrazione non forniscono più cristalli, ma soltanto una quantità rilevante di liquido sciropposo. Anche Pringsheim aveva già fatto una simile osservazione.

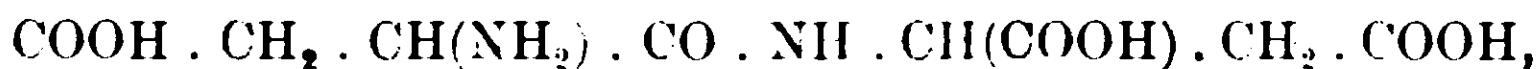
Lo studio del liquido sciropposo che contiene dunque i prodotti in cui si trasforma l'asparagina durante l'ebollizione si presentava interessante: esso venne perciò da noi intrapreso e forma l'oggetto della presente pubblicazione.

Lo sciroppo, trattato con alcool, si trasforma in una massa gommosa, elastica, che difficilmente si può polverizzare. Diluito con acqua dà un abbondante precipitato bianco con l'acetato di piombo. Il precipitato, sospeso nell'acqua, fornisce, dopo eliminazione del piombo con idrogeno solforato, un liquido che per concentrazione

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna. Questa ricerca iniziata prima della guerra è stata condotta a termine soltanto ora in causa del nostro richiamo alle armi.

(2) Zeitschrift für Physiologische Chemie, LXV. 89 (1910).

lascia un denso sciroppo il quale per trattamento con alcool assoluto o con acetone si trasforma questa volta in una polvere bianca, soffice, amorfa. La sostanza è solubilissima nell'acqua, pressochè insolubile in tutti i solventi organici, ha sapore acido; riscaldata non fonde, ma intorno ai 120° si decompone rigonfiandosi; dà la reazione del biureto. Questi caratteri hanno fatto supporre che il corpo in parola fosse l'acido asparagil-aspartico (dipeptide dell'acido aspartico).

$$COOH . CH_2 . CH(NH_2) . CO . NH . CH(COOH) . CH_2 . COOH,$$

preparato per la prima volta da E. Fischer e E. Koenigs ([1]) dall'acido 2-5-dichetopiperazin-3-6-diacetico. La sostanza da noi ottenuta inoltre per idrolisi con acido solforico si trasforma in acido aspartico ed il suo peso molecolare nell'acqua diede numeri oscillanti fra 182 e 206 cioè inferiori ma abbastanza vicini al teorico (248) tenendo conto, che il corpo, in soluzione acquosa è notevolmente dissociato. L'analisi non fornì risultati corrispondenti alla formula citata, ma la percentuale trovata di azoto confermò che il corpo era in relazione coll'acido aspartico e non coll'asparagina. Per purificare la sostanza abbiamo tentato di scioglierla nell'acqua, riprecipitarla coll'acetato di piombo e trattarla dopo eliminazione del piombo, nuovamente con alcool; ma non si ottenne un vantaggio sensibile come pure non ebbero buon esito i tentativi di avere la sostanza pura precipitandola allo stato di sale di rame o di argento.

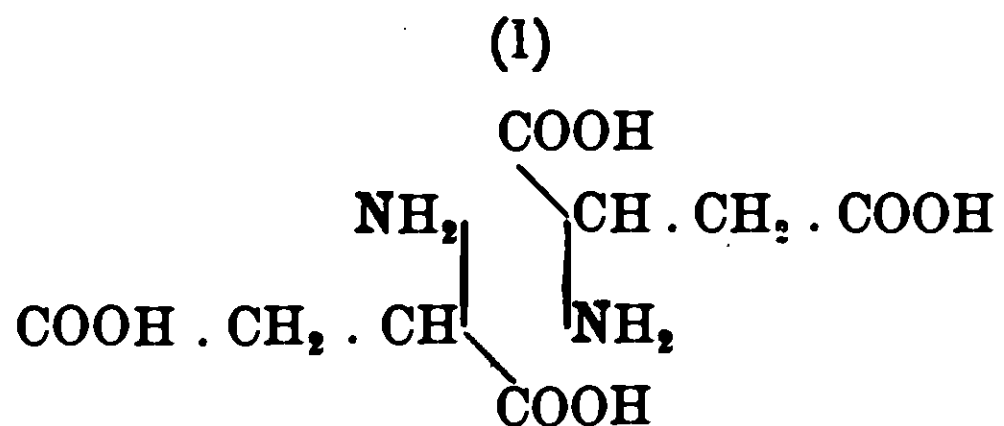
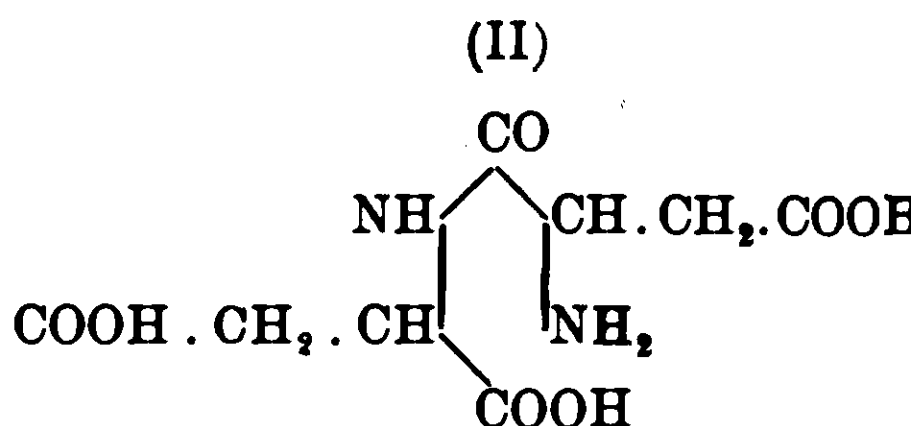
Un risultato soddisfacente si ebbe invece riscaldando la sostanza per alcune ore a 210°. Con questo trattamento si trasforma in una massa facilmente friabile, anch'essa amorfa, pressochè insolubile nell'acqua fredda e poco solubile a caldo. La sostanza si scioglie invece facilmente nell'acido cloridrico concentrato anche a freddo e dalla soluzione riprecipita inalterata per diluizione con acqua. Per questa via è possibile la purificazione. Riscaldata fino a 320° non fonde e non si decompone.

L'analisi di questo corpo diede i numeri richiesti dalla formula minima $C_4H_3NO_2$ che corrisponde a una molecola di acido aspartico meno due molecole di acqua. Era da supporre però che l'anidride da noi ottenuta avesse la formula dimera di quella indicata e cioè

([1]) Berichte, XL, 2, 2048 (1907).

che stesse in relazione coll'acido asparagil-aspartico da cui presumibilmente eravamo partiti. Così è in realtà. Per trattamento infatti dell'anidride in parola con acqua di barite in piccolo eccesso a freddo e successiva eliminazione del bario colla quantità esatta di acido solforico, si ottiene un liquido che concentrato nel vuoto lascia un residuo sciropposo il quale a sua volta per contatto coll'alcool o coll'acetone fornisce una polvere bianca. solubilissima nell'acqua e che analizzata diede questa volta i numeri richiesti dalla formula $C_8H_{12}N_2O_7$, cioè dell'acido asparagil-aspartico. Questa sostanza si è manifestata per tutti i suoi caratteri uguale a quella primitivamente estratta dalle acque madri dell'asparagina; rimane perciò dimostrata la formazione dell'acido asparagil-aspartico per semplice ebollizione della soluzione acquosa di asparagina che, come è evidente, si trasforma in un primo tempo in acido aspartico.

Da quanto si è detto testè risulta anche confermata la supposizione fatta più sopra che all'anidride della composizione $C_4H_5NO_4$ debba assegnarsi la formula dimera. Poichè infatti essa fornisce per trattamento con barite l'acido asparagil-aspartico, $C_8H_{12}N_2O_7$, essa deve considerarsi come un'anidride dell'acido stesso ed avrà per conseguenza la formula empirica $C_8H_6N_2O_4$. Inoltre, ammessa per l'acido asparagil-aspartico la struttura del dipeptide (II) che è dedotta dal suo modo di formazione [1], la detta anidride è da ritenersi anche un'anidride dell'acido dichetopiperazin-diacetico e si potrà ad essa assegnare la struttura indicata dalla formula (IV) e più probabilmente dalla (V).

(1) E. Fischer e E. Koenigs, luogo citato.

(I)

COOH

NH_2 CH . CH_2 . COOH

COOH . CH_2 . CH NH_2

COOH

2 moleo. acido aspartico

(II)

CO

NH CH . CH_2 . COOH

COOH . CH_2 . CH NH_2

COOH

acido asparagil-aspartioo

(III)

CO

NH CH . CH_2 . COOH

COOH . CH_2 . CH NH

CO

acido dichetopiperazindiacetico

(IV)

CO

CO — — N CH — CH_2

CH_2 — CH N — — CO

CO

(V)

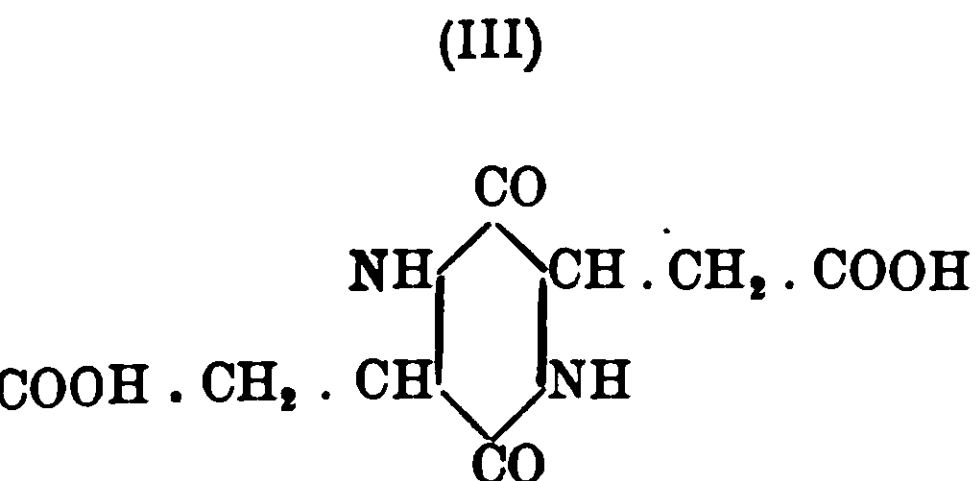
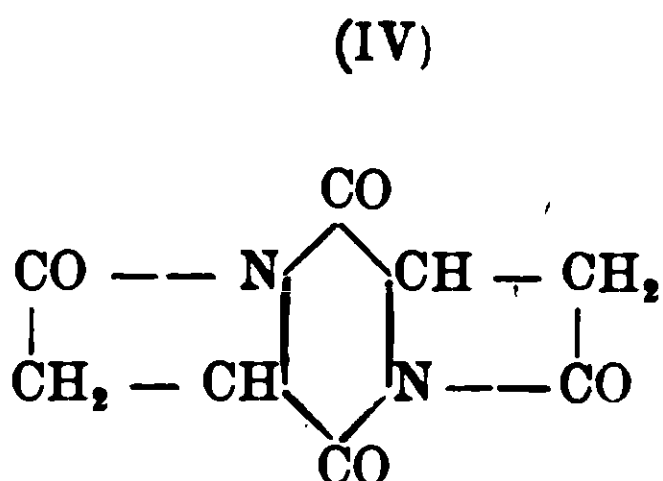
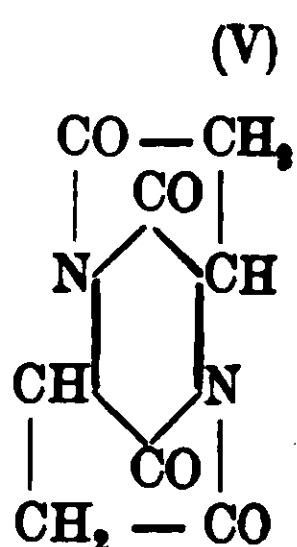
CO — CH_2

CO

N CH

CH N

CO

CH_2 — CO

anidride dell'acido dichetopiperazindiace[tico]

I caratteri dell'anidride sopra descritta e la sua composizione elementare ci hanno fatto ritenere che questa sostanza fosse uguale ad un corpo ottenuto da Dessaignes [1] per riscaldamento del malato acido di ammonio e che era stato descritto nella vecchia letteratura chimica come imide fumarica.

Per meglio accertarne l'identità abbiamo preparato la cosi detta imide fumarica riscaldando per alcune ore il malato acido di ammonio a 210° La sostanza che ne risultò ha in realtà lo stesso contegno di quella che noi abbiamo ottenuto per riscaldamento del dipeptide dell'acido aspartico. L'identità poi si è dimostrata con maggior certezza perchè anche il prodotto del riscaldamento del malato acido di ammonio per trattamento con barite in piccolo eccesso ci ha fornito lo stesso dipeptide dell'acido aspartico che pure in tal modo e con procedimento assai semplice si è ottenuto allo stato di purezza.

L'acido asparagil-aspartico oltre a formarsi per ebollizione della soluzione di asparagina si può dunque preparare per sintesi anche partendo dal malato acido di ammonio.

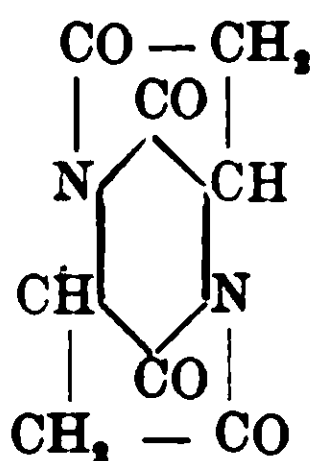
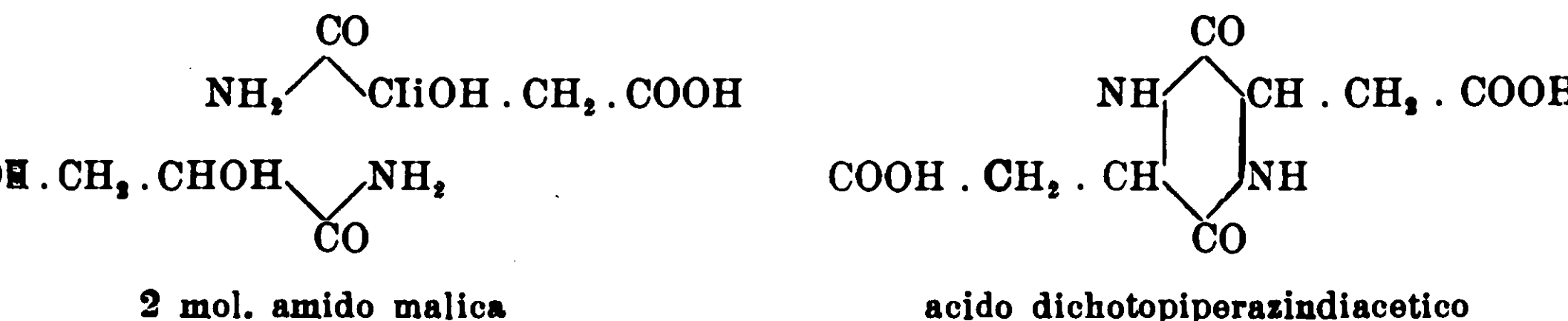
(1) Beilstein, III edizione, vol. I, pag. 1389.

Il corpo che nell'antica letteratura era stato descritto come imide fumarica è perciò da considerarsi come la già menzionata anidride dell'acido dichetopiperazin-diacetico ed avrà per conseguenza la formula dimera $C_8H_8N_2O_4$. La sua formazione può essere illustrata dal seguente schema supponendo che in un primo tempo si formi l'amido dell'acido malico e come prodotto intermedio l'acido dichetopiperazindiacetico.

```
                 CO
        NH₂ ⁄  \ CHOH . CH₂ . COOH
COOH . CH₂ . CHOH \  ⁄ NH₂
                 CO

          2 mol. amido malica
```

```
                        CO
               NH ⁄  \ CH . CH₂ . COOH
                  |    |
COOH . CH₂ . CH \  ⁄ NH
                        CO

    acido dichotopiperazindiacetico
```

```
        CO — CH₂
        |  CO  |
        N ⁄  \ CH
          |    |
        CH \  ⁄ N
        |  CO  |
        CH₂ — CO

anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico
```

Da queste esperienze è risultato innanzi tutto che per semplice ebollizione dell'asparagina e cioè senza intervento di reattivi energici, si forma il dipeptide dell'acido aspartico di Fischer. Questo risultato appare di notevole interesse anche dal punto di vista del metabolismo vegetale qualora si consideri la grande diffusione dell'asparagina nelle piante e l'importanza dei polipeptidi la cui formazione è in stretto rapporto colla sintesi delle sostanze proteiche.

In secondo luogo ci sembra che un altro fatto, pure nei riguardi della biochimica, meriti di essere preso in considerazione. Era già noto che il prodotto $C_8H_8N_2O_4$ che si ottiene riscaldando il malato acido di ammonico dà origine, per prolungata ebollizione coll'acido cloridrico, all'acido aspartico. Per quanto ci risulta, questa trasformazione del sale ammonico, di un acido diffusissimo nei vegetali come l'acido malico, in un amino acido, non venne mai messa in relazione con un possibile analogo processo di sintesi degli amino

acidi nelle piante. A noi una tale trasformazione appare tanto più rimarchevole in quanto da quello stesso composto siamo giunti ad ottenere, con un mezzo blando di idrolisi, un dipeptide.

Ci proponiamo perciò di continuare queste ricerche allo scopo principalmente di studiare fino a quale punto i risultati ottenuti possano essere comparati ai processi naturali. Proseguiremo inoltre nell'indagine dei prodotti di trasformazione dell'asparagina poichè abbiamo accertato che l'acido asparagil-aspartico, che si forma peraltro in maggior copia nell'ebollizione delle soluzioni acquose di asparagina, è accompagnato almeno da un'altra sostanza, essa pure in quantità notevole, che non abbiamo ancora preso in esame.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione dell'asparagina destrogira e formazione dell'acido asparagil-aspartico. — Per la preparazione dell'asparagina-destrogira siamo partiti da Kg. 3.400 di asparagina ordinaria che a porzioni di 300 gr. si facevano bollire rispettivamente con tre litri di acqua per un tempo variabile da 18 a 24 ore. I vari liquidi venivano poi concentrati a più riprese e l'asparagina che si separava per raffreddamento veniva esaminata al polarimetro in soluzione cloridrica al 10 per cento. Nella prima cristallizzazione si separava soltanto l'asparagina ordinaria che veniva a sua volta utilizzata per una nuova ebollizione con acqua; per ulteriore concentrazione si ottenevano dei miscugli pressochè inattivi alla luce polarizzata perchè contenenti quantità equimolecolari delle due asparagine antipode. Per separare l'asparagina destrogira i cristalli venivano disciolti in acqua nella quantità di 2 gr. per 100 cc.; si aggiungeva un poco di solfato di magnesio e di fosfati acidi di potassio e di calcio e si abbandonava a sè la soluzione in un recipiente aperto per 15 giorni alla temperatura del laboratorio. In breve il liquido si ricopre di una patina di muffe che attaccano rapidamente l'asparagina naturale di modo che per concentrazione della soluzione si separa il composto destrogiro che si purifica cristallizzandolo dall'acqua. Con questo provvedimento abbiamo ottenuto circa 80 gr. di asparagina destrogira pura.

Le acque madri da cui era stata separata l'asparagina inattiva riunite e ulteriormente concentrate non fornirono più cristalli, ma una rilevante quantità di sciroppo (circa 1 Kg.) che disidratato con alcool induriva in una massa gommosa non polverizzabile. Lo sciroppo diluito con acqua e trattato con acetato neutro di piombo diede un abbondante precipitato bianco pressochè insolubile nell'acqua. Dopo averlo separato per centrifugazione e lavato ripetutamente, venne sospeso nell'acqua e trattato con idrogeno solforato. Il liquido filtrato dal sulfuro di piombo e concentrato nel vuoto lascia un residuo sciropposo il quale, a differenza del precedente, stemperato nell'alcool o nell'acetone si trasforma in breve in una soffice polvere bianca, amorfa, solubilissima nell'acqua, insolubile nei solventi organici, di sapore e reazione nettamente acidi e che dà la reazione del biureto. Il rendimento fu di circa gr. 200 da tutto lo sciroppo. La sostanza non ha punto di fusione, ma si decompone intorno ai 120° rigonfiandosi. Questi caratteri hanno fatto supporre che il corpo in parola fosse l'acido asparagil-aspartico di Fischer:

$$COOH.\,CH_2.\,CH(NH_2).\,CO.\,NH.\,CH\,(COOH).\,CH_2.\,COOH.$$

Per l'analisi la sostanza venne ridisciolta in acqua, trattata nuovamente con acetato di piombo quindi, eliminato il piombo con idrogeno solforato il liquido fu concentrato a sciroppo e trattato con alcool. La polvere risultante venne infine seccata nel vuoto su acido solforico. L'analisi non diede peraltro i numeri corrispondenti alla citata formula, ma segnatamente per il carbonio, si ebbero valori assai più elevati. Nè a risultati migliori potemmo giungere ripetendo più volte il trattamento della sostanza con acetato di piombo e con alcool oppure sostituendo l'acetone all'alcool ed infine seccando il prodotto a 80° nel vuoto su anidride fosforica. Trascriviamo alcune delle numerose analisi eseguite dopo i ripetuti tentativi di purificazione della sostanza. La prima è relativa alla sostanza ottenuta dopo una sola precipitazione con acetato di piombo ed un trattamento con alcool; la seconda dopo tre precipitazioni con acetato di piombo ed altrettanti trattamenti con alcool; la terza riguarda la sostanza precipitata una volta con acetato di piombo, riottenuta coll'acetone e seccata nel vuoto a 80° su anidride fosforica.

I. — Gr. 0,1761 di sostanza diedero gr. 0,2715 di CO_2 e gr. 0,0892 di H_2O.

Gr. 0,2794 di sostanza diedero cc. 30,4 di N (t = 26, p. = 754 mm.).

II. — Gr. 0,1705 di sostanza diedero gr. 0,2595 di CO_2 e gr. 0,0932 di H_2O.

Gr. 0,1200 di sostanza diedero cc. 12,8 di N (t = 12,10, p. = 759 mm.).

III. Gr. 0,1747 di sostanza diedero gr. 0,2722 di CO_2 e gr. 0,0847 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_8H_{12}N_2O_7$		Trovato		
		I.	II.	III.
C	38,71	42,05	41,50	42,49
H	4,84	5,67	6,12	5,42
N	11,29	11,97	11,67	—

I risultati di altra analisi eseguita dopo varie condizioni di purificazione non furono molto dissimili da quelii sopra indicati.

La determinazione del peso molecolare per via crioscopica forni numeri inferiori, ma abbastanza vicini al teorico tenendo conto che come solvente si dovè impiegare l'acqua e che la sostanza in soluzione acquosa è naturalmente dissociata.

Solvente: acqua (K = 18,5).

Peso molecolare calcolato ($C_8H_{12}N_2O_7$) = 248.

Concentrazione.	Abbassamento.	Peso molecolare trovato.
1,08	0,11	182
2,32	0,23	187
4,78	0,43	206
6,78	0,61	206

Abbiamo tentato inoltre di purificare la sostanza precipitandola come sale di rame o di argento. Il sale di rame venne preparato trattando la soluzione acquosa di gr. 5 della sostanza con acetato di rame. Si ottiene un precipitato amorfo, fioccoso colorato in azzurro non molto carico, difficilmente solubile anche a caldo. Per l'analisi il precipitato venne disciolto in acido acetico diluito, riprecipitato per aggiunta di alcool e seccato nel vuoto su acido solforico.

L'analisi non diede numeri corrispondenti, ma indicò per questo sale una composizione che si avvicina alla formula $C_8H_{10}N_2O_7Cu$ dove cioè un atomo di rame sostituisce due atomi di idrogeno dell'acido asparagil aspartico.

Gr. 0,4372 di sostanza diedero gr. 0,4776 di CO_2 e gr. 0,1470 di H_2O.

Gr. 0,3636 di sostanza diedero cc. 28.9 di N (t = 26°, p. = 760 mm.)

Gr. 0,1710 di sostanza diedero gr. 0,0422 di CuO.

In 100 parti:

Calcolato per $C_8H_{10}N_2O_7Cu$		Trovato
C	31,01	29,79
H	3,25	3,75
N	9,03	8,82
Cu	20,53	19,72

Per la preparazione del sale d'argento, 2 gr. della sostanza vennero disciolti in acqua; la soluzione fu bollita con carbonato di calcio fino a termine dell'effervescenza e dopo raffreddamento resa debolmente alcalina con poca acqua di calce. Si saturò infine con anidride carbonica a caldo ed il liquido filtrato e raffreddato, venne trattato frazionatamente con nitrato d'argento. Si ebbero tre frazioni: la prima e la terza, in piccola quantità furono trascurate e la seconda servì per l'analisi. Il precipitato caseoso, facilmente alterabile, pressochè insolubile venne a tal fine filtrato alla pompa, lavato con acqua e seccato su acido solforico. Si ottennero numeri che si avvicinano a quelli richiesti dalla formula $C_8H_{10}O_7N_2Ag_2$

Gr. 0,2648 di sostanza diedero gr. 0,2040 di CO_2 e gr. 0,0529 di H_2O.

Gr. 0,2145 di sostanza diedero cc. 12,3 di N (t = 18°, p. = 757,5 mm.).

Gr. 0,1010 di sostanza diedero gr. 0,0466 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_8H_{10}N_2O_7Ag_2$		Trovato
C	20,79	21,01
H	2,18	2,24
N	6,07	6,61
Ag	46,72	46,14

L'esperienza venne ripetuta con quantità maggiori di sostanza, ma non si ottennero all'analisi risultati migliori.

La formazione di un sale biargentico dell'acido asparagil-aspartico tricarbossilico; si può spiegare ammettendo che uno dei carbossili salifichi il gruppo aminico.

Idrolisi dell'acido asparagil-aspartico. — Per avere maggiori indicazioni sopra la costituzione della sostanza in esame, ne abbiamo fatta l'idrolisi con acido solforico. A tal fine vennero sciolti 5 gr. del presunto acido asparagil-aspartico ottenuto nel modo precedentemente indicato, in circa 30 gr. di acido solforico a 25 per cento e si fece bollire a ricadere la soluzione per 12 ore.

Il liquido, che si era colorato intensamente in bruno venne quindi diluito con acqua e trattato a caldo con carbonato di bario e infine con poca barite per eliminare l'acido solforico. In una parte aliquota del filtrato dal solfato di bario venne dosato il bario quindi tutto il liquido fu trattato colla quantità esatta di acido solforico per precipitare il bario. Il filtrato diede per concentrazione dei bei cristalli incolori (gr. 3) che, seccati nel vuoto su acido solforico e analizzati dimostrarono di essere costituiti da acido aspartico.

Gr. 0,1655 di sostanza diedero gr. 0,2200 di CO_2 e gr. 0,0816 di H_2O.

Gr. 0,1582 di sostanza diedero cc. 13,8 di N (t = 10°; p. = 755 mm.).

In 100 parti:

	Calcolato per $C_4H_7NO_4$	Trovato
C	36.09	36,25
H	5,26	5,51
N	10,52	10,38

Le acque madri da cui vennero separati i precedenti cristalli fornirono per ulteriore concentrazione altri cristalli (circa 1 gr.) simili ai precedenti, ma alquanto colorati. Purificati una volta dall'acqua e analizzati diedero anch'essi i numeri richiesti dalla composizione dall'acido aspartico.

Gr. 0,1800 di sostanza diedero gr. 0,2389 di CO_2 e gr. 0,0870 di H_2O.

Gr. 0,1013 di sostanza diedero cc. 9,25 di N (t = 10°, p. = 742 mm.).

In 100 parti:

Calcolato per $C_4H_7NO_4$		Trovato
C	36,09	36,19
H	5,26	5,41
N	10,52	10,67

Le aeque madri primitive da cui erano stati separati i precedenti cristalli, evaporate quasi a secco, lasciarono depositare altri cristalli colorati in bruno che, per la forma erano uguali a quelli di acido aspartico, ma ohe non poterono essere analizzati in causa della troppo piccola quantità.

Rimane così dimostrato, tenuto calcolo delle inevitabili perdite, che la sostanza dà per idrolisi esclusivamente acido aspàrtico.

Anidride dell'acido asparagil-aspartico ($C_8H_8N_2O_4$). Poichè i numerosi tentativi fatti per purificare l'acido asparagil-aspartico non ci avevano condotto a risultati soddisfacenti abbiamo cercato di prepararne un'anidride nella speranza di poter giungere, per questa via, a riottenere il dipeptide allo stato di purezza. A questo scopo gr. 5 del nostro acido asparagil-aspartico vennero introdotti in un largo tubo da saggio lasciato aperto e riscaldati con bagno d'olio per 5-6 ore alla temperatura di 210°; già a 120° la sostanza si rigonfia trasformandosi in una pasta schiumeggiante, mentre si elimina acqua. Rompendo di quando in quando la superficie con una bacchetta si impedisce alla massa di traboccare. Man mano che l'acqua si elimina la sostanza comincia a indurire e alla fine diventa molto facilmente friabile. La reazione è terminata quando rimuovendo colla bacchetta non si avvertono più grumi pastosi. Dai 5 gr. impiegati di acido asparagil-aspartico si ottennero gr. 3,8 di anidride, cioè la quantità teorica.

L'anidride in parola è una sostanza amorfa e allo stato greggio colorata in rosso mattone pallido. E' assai difficilmente solubile nell'acqua tanto fredda che calda. Si scioglie invece facilmente nell'acido cloridrico concentrato anche a freddo e dalla soluzione cloridrica riprecipita pressochè incolora per diluizione con acqua. Riscaldata fino a 320° non fonde e non si decompone.

Per l'analisi la sostanza venne disciolta in acido cloridrico concentrato tiepido; la soluzione fu diluita con acqua fino a precipita-

zione completa ed il precipitato, separato per centrifugazione, venne lavato ripetutamente con acqua separando ogni volta il liquido di lavaggio per mezzo della centrifugazione. Non è possibile filtrare alla pompa perchè la sostanza chiude i pori del filtro. Si essiccò quindi nel vuoto su acido solforico: l'essiccamento richiede alcuni giorni perchè la sostanza trattiene ostinatamente notevole quantità di acqua. Infine, l'anidride seccata, venne di nuovo riscaldata a 210° fino a peso costante.

Gr. 0,1304 di sostanza diedero gr. 0,2350 di CO_2 e gr. 0,0398 di H_2O.

Gr. 0,1272 di sostanza diedero cc. 16,0 di N (t = 21°, p = 755mm).

In 100 parti:

	Calcolato per $C_8H_6N_2O_4$	Trovato
C	49,48	49,15
H	3,09	3,39
N	14.43	14,22

La struttura del corpo in parola, che come già fu accennato, è identico alla cosidetta fumarimide, è stata illustrata nell'introduzione.

Acido asparagil-aspartico dall'anidride. Abbiamo già detto in principio di questa memoria che dall'anidride sopra menzionata si ritorna con facilità all'acido asparagil-aspartico che in tal maniera potè ottenersi finalmente puro.

Gr. 1,5 di anidride purificata nel modo dianzi descritto vennero trattati a tal fine, agitando, con 90 cc. di barite $^1/_3$ normale ed il miscuglio iu abbandonato a sè per una notte alla temperatura del laboratorio. Si eliminò quindi il bario aggiungendo a freddo la quantità esatta di acido solforico $^1/_3$ normale; il solfato di bario venne separato per centrifugazione ed il liquido, dopo decolorazione a caldo con nero animale, fu concentrato a pressione ridotta alla temperatura di 50° fino a pochi centimetri cubici ed infine lasciato evaporare nel vuoto su acido solforico. Rimane così un denso sciroppo il quale stemperato nell'alcool si trasforma in una polvere bianca, amorfa, solubilissima nell'acqua ed uguale insomma per tutti i caratteri, all'acido asparagil-aspartico originario.

Per l'analisi la sostanza venne seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante. I risultati ottenuti sono quelli richiesti dalla composizione dell'acido asparagil-aspartico.

Gr. 0,1463 di sostanza diedero gr. 0,2082 di CO_2 e gr. 0,0670 di H_2O.
Gr. 0,1485 di sostanza diedero cc. 15,2 di N (t = 25°, p = 748,3^{mm}).
In 100 parti:

	Calcolato per $C_8H_{12}N_2O_7$	Trovato
C	38,71	38,81
H	4,84	5,08
N	11,29	11,23

I caratteri di questa sostanza essendo uguali a quelli della sostanza che diede origine all'anidride, risulta stabilita così la formazione dell'acido asparagil-aspartico per semplice ebollizione delle soluzioni acquose di asparagiua.

Acido asparagil-aspartico dal malato acido di ammonio. — Nella introduzione a questa Memoria fu accennato che per riscaldamento del malato acido di ammonio Dessaignes ha ottenuto un corpo della formula $C_4H_3NO_2$ che, per i suoi caratteri, abbiamo ritenuto identico all'anidride $C_8H_6N_2O_4$ da noi preparata riscaldando l'acido asparagil-aspartico. Tale identità venne da noi accertata poichè riscaldando il malato acido di ammonio abbiamo difatti ottenuto una sostanza che ha le stesse proprietà della nostra anidride e che fornisce, per trattamento con barite, l'acido asparagil-aspartico.

Il malato acido di ammonio venne preparato trattando l'acido malico in soluzione acquosa concentrata, colla quantità calcolata di ammoniaca concentrata e precipitando il sale per aggiunta di alcool.

Gr. 5 di malato acido di ammonio vennero riscaldati in un largo tubo da saggio aperto con bagno d'olio, alla temperatura di 210°. Per evitare perdite è necessario riscaldare gradualmente. Poco oltre i 100° la sostanza comincia a decomporsi trasformandosi in un liquido colorato mentre si elimina acqua. Aumentando lentamente la temperatura la massa diventa pastosa, si rigonfia ed alla fine fornisce una materia facilmente polverizzabile. La fine della reazione si riconosce quando, polverizzando con una bacchetta non si avvertono grumi pastosi. Il rendimento fu di gr. 3, cioè circa la quantità teorica. La sostanza si presenta come una polvere amorfa color rosso mattone pallido. Anch'essa, come l'anidride ottenuta dall'acido asparagil-aspartico è poco solubile nell'acqua anche calda e si scioglie nell'acido cloridrico concentrato. Dalla soluzione cloridrica riprecipita quasi

iuoolora per diluizione. Riscaldata fino a 320° rimane inalterata. Per purificarla venne disciolta in acido cloridrico concentrato, precipitata con acqua, separata centrifugando e lavata ripetutamente con acqua separando ogni volta il liquido per centrifugazione. La sostanza venne quindi seccata nel vuoto su acido solforico ed infine riscaldata ancora a 210° fino a peso costante.

Per preparare da questa sostanza l'acido asparagil-aspartico se ne trattarono 2 gr. agitando con 120 cc. di barite $^{1}/_{3}$ normale; si lasciò il miscuglio a sè per una notte alla temperatura ambiente e vi si aggiunse quindi a freddo la quantità esatta di acido solforico $^{1}/_{3}$ normale per precipitare il bario. Si separò il solfato di bario per centrifugazione ed il liquido, decolorato a caldo con carbone animale, venne concentrato a pressione ridotta a 50° fino a pochi centimetri cubici e lasciato poi evaporare nel vuoto a temperatura ordinaria su acido solforico. Rimane un sciroppo che stemperato nell'alcool fornisce una polvere bianca che possiede tutti i caratteri già indicati dell'acido asparagil-aspartico.

L'analisi ne confermò l'identità.

Gr. 0,1486 di sostanza diedero gr. 0,2090 di CO_2 e gr. 0,0685 di H_2O.
Gr. 0,1478 di sostanza diedero cc. 14,7 di N ($t = 25°$; $p = 757,7^{mm}$).

In 100 parti:

	Calcolato per $C_8H_{12}N_2O_7$	Trovato
C	38,71	38,36
H	4,84	5,15
N	11,29	11,06

In tal modo è dimostrato che il dipeptide dell'acido aspartico si forma per sintesi oltre che per ebollizione delle soluzioni acquose di asparagina, anche dal malato acido di ammonio

Sulla determinazione di cianuri, cianati e bromuri simultaneamente presenti

Nota di G. VELARDI.

Durante alcune ricerche analitiche si è presentata l'occasione di dovere determinare quantitativamente un miscuglio costituito da bromuri, cianuri e cianati alcalini.

Il metodo seguito fu il seguente:

Una quantità nota del miscuglio fu sciolta in acqua e la soluzione portata a volume noto.

In una porzione aliquota di detta soluzione, già alcalina, vennero determinati i cianuri coll'ordinario processo di Liebig.

In un'altra porzione, dopo averla esattamente neutralizzata con acido acetico, venne determinato il volume totale di soluz. argentica richiesto da bromuri, cianuri e cianati col processo di Mohr.

In una terza porzione, dopo di averla acidificata con acido nitrico, venne determinato il volume di soluz. argentica necessario per precipitare i cianuri ed i bromuri col processo di Vohlard (i cianati in ambiente acido non precipitano con nitrato d'argento).

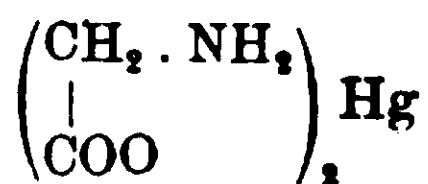
Per differenza fra i dati avuti col processo Mohr e quelli avuti col Vohlard, si calcola la quantità di cianati contenuti nel miscuglio, e detraendo dalla quantità di nitrato di argento impiegata col processo Mohr quella impiegata per i cianuri e quella corrispondente ai cianati, si ha quella corrispondente ai bromuri.

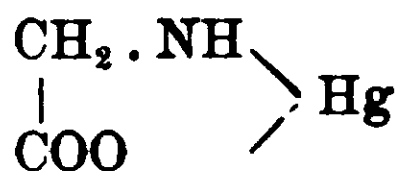
Il processo venne prima controllato operando su di un miscuglio di quantità note di bromuro, cianuro e cianato potassico, e trovato esatto.

Combinazioni metalliche della glicocolla e della asparagina.

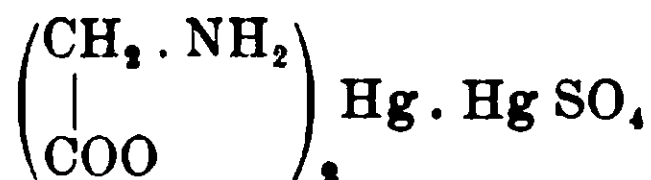
Nota II. di A. BERNARDI [1].

Fra le combinazioni metalliche che la glicocolla dà col mercurio è nota quella che venne preparata da Dessaigne [2] e studiata da Ley e Kissel [3] alla quale venne attribuita la formula

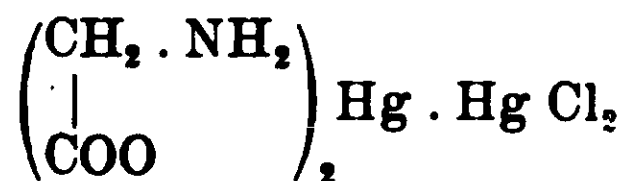
$$\left(\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg$$

e il nome di mercurio-glicocolla. L'azione degli alcali su tale composto non è quale si può supporre poichè non avviene la separasione di ossido giallo, ma si produce un nuovo composto che corrisponde alla formula

$$\begin{matrix} CH_2 . NH \diagdown \\ | \qquad\quad\;\; \rangle Hg \\ COO \quad\;\; \diagup \end{matrix}$$

mentre contemporaneamente si origina altro composto consimile contenente il metallo dell'idrossido impiegato. Il nuovo composto fu pertanto chiamato *mercurio glicocolla,* mentre il composto descritto dal Dessaigne e da Ley e Kissel deve essere denominato *glicocollato di mercurio.*

Occupandomi di tali combinazioni metalliche ebbi occasione anche di descrivere [4] un composto assai stabile del glicocollato di mercurio con solfato mercurico, al quale spetta la formula

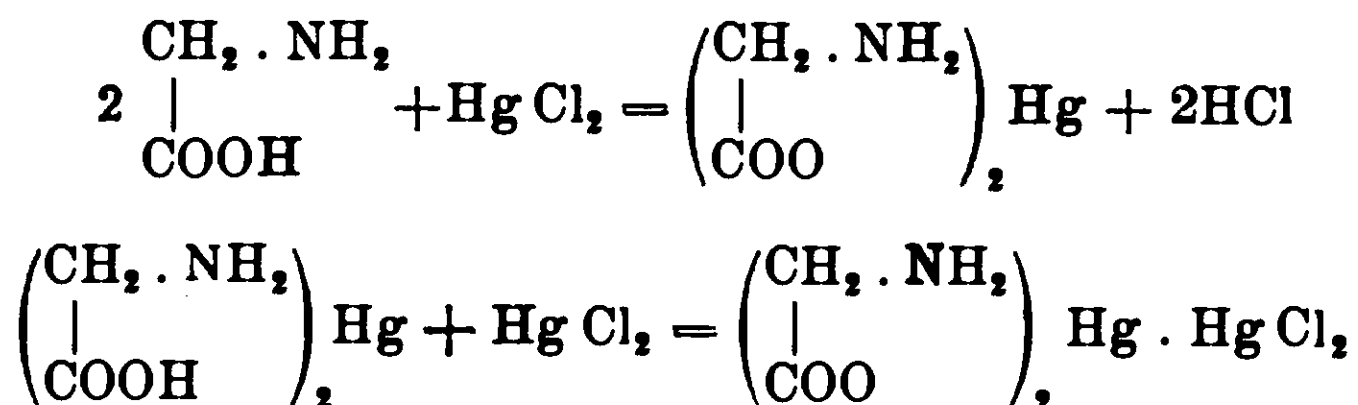
$$\left(\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg . Hg\,SO_4$$

(1) Gazz. Ch. It. XLIV - II, 257.
(2) Ann. 82, 305.
(3) Berichte 1899, XXXII, 1357.
(4) Gazz. Ch. It. Loc. Cit.

Continuando le ricerche intorno a composti complessi del glicocollato di mercurio con sali mercurici è stato possibile ottenere una nuova combinazione complessa del glicocollato di mercurio con cloruro mercurico che risponde alla formula

$$\left(\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg . Hg Cl_2$$

La migliore condizione per ottenere questo composto tale da potere essere analizzato, si verifica quando si usino soluzioni di alcool diluito e si operi sempre a temperatura non troppo elevata (50°-60°).

La reazione dalla quale tale composto trae origine può rappresentarsi nel modo seguente:

$$2 \begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + Hg Cl_2 = \left(\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg + 2HCl$$

$$\left(\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right)_2 Hg + Hg Cl_2 = \left(\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg . Hg Cl_2$$

Pensando che con tutta verosimiglianza anche l'asparagina avrebbe dovuto avere un contegno simile a quello della glicocolla, ho tentato di preparare un composto analogo alla mercurio-glicocolla o al glicocollato di mercurio. Ma non si è potuto isolare un composto ben definito così stabile da poter essere analizzato, poichè l'asparagina trattata con ossido giallo dà come nuovo prodotto una sostanza biancastra e peciosa che non si riesce a far cristallizzare e che si altera con rapidità. Forse tale composto può identificarsi con quello che nella letteratura viene indicato con molta incertezza colla formula $Hg . C_4H_6N_2O_3$ (1).

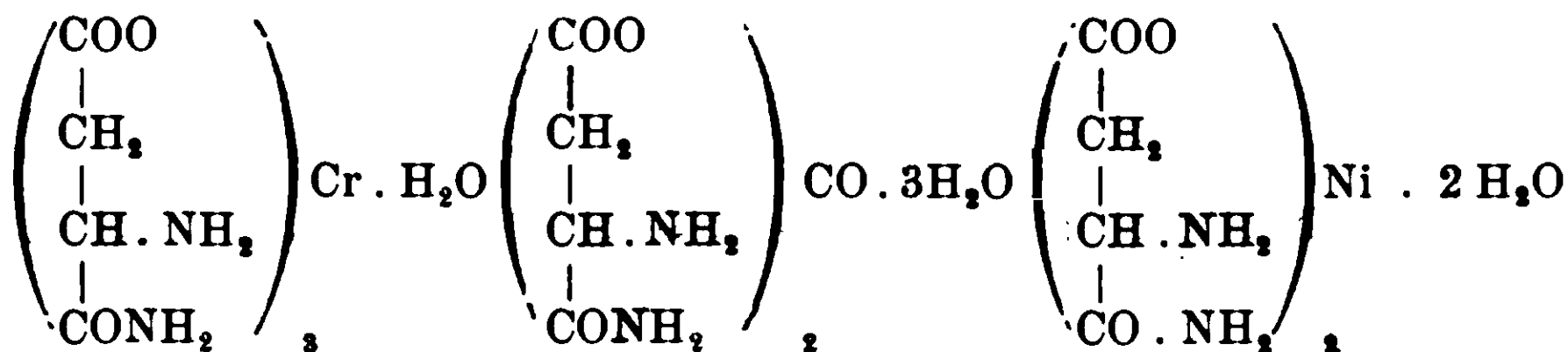
Più facile è stato ottenere un composto d'addizione ben definito e stabile che può rappresentarsi colla formula:

$$(CONH_2 . CHNH_2 . CH_2COO - Hg - COO . CH_2 . CHNH_2 . CONH_2) HgSO_4$$

La reazione che ne rappresenta il modo di formazione è del tutto analoga a quella precedente già riportata per i composti della

(1) Beilstein.

glicocolla. Nella parte sperimentale saranno descritte alcune combinazioni metalliche dell'asparagina e precisamente quelle col cromo, cobalto e nichel che rispettivamente possono rappresentarsi colle formule:

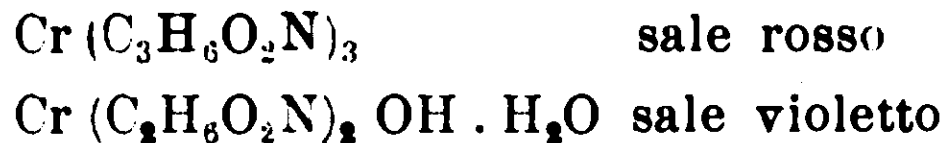
$$\left(\begin{array}{l} COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}\right)_3 Cr . H_2O \quad \left(\begin{array}{l} COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}\right)_2 CO . 3H_2O \quad \left(\begin{array}{l} COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array}\right)_2 Ni . 2H_2O$$

Sono tutte combinazioni cristalline ben definite, le cui soluzioni acquose hanno reazione nettamente alcalina e sono tutte colorate: rosso amaranto pallido la combinazione del cromo, rosso amaranto scuro la combinazione del cobalto, azzurro quella del nichel.

Per ciò che riguarda la combinazione metallica della asparagina col cromo va notato che Ley e Fickten (1) studiando alcune combinazioni complesse del cromo si occuparono dei sali che si formano dagli amino-acidi quando reagiscono coll'idrato di cromo in soluzione ottenuto dal cloruro di cromo per opera della soda caustica.

Essi descrivono composti ottenuti dalla glicocolla e dalla alanina ai quali spettano le formule:
per la glicocolla

$Cr(C_2H_4O_2N)_3H_2O$ sale rosso
$Cr(C_2H_4O_2N)_2 OH . 1/2 H_2O$ sale violetto

per la alanina

$Cr(C_3H_6O_2N)_3$ sale rosso
$Cr(C_3H_6O_2N)_2 OH . H_2O$ sale violetto

Non è risultato dalle ricerche fatte che sia noto alcun composto del cromo colla asparagina, per quanto tale composto nel lavoro ricordato sia preveduto; ad ogni modo il composto che verrà descritto più avanti non è ottenuto dall'idrato di cromo, ma dall'acetato. Per-

(1) Berichte. 1912, II, 377.

ciò che riguarda la combinazione della asparagina col nichel occorre ricordare che Bruni e Fornara ([1]) studiando i sali di nichel di alcuni amino acidi accennano ad un composto dell'asparagina col nichel.

PARTE SPERIMENTALE.

Glicocollato di mercurio e cloruro mercurico. — Si prepari una soluzione di cloruro mercurico sciogliendone gram. 5,30 nella quantità sufficiente di alcool e un'altra di glicocolla sciogliendone grammi 1,50 nella quantità sufficiente di acqua. Si mescolino le due soluzioni e si concentri a b. m. Per raffreddamento si separa un composto bianco cristallino in aghi riuniti in larghe pinne che si scioglie bene in acqua bollente. Si decompone a temperatura molto elevata e si scioglie negli acidi minerali. Dalla soluzione acquosa di questo composto la potassa precipita ossido giallo di mercurio e l'ammoniaca dà il precipitato bianco infusibile di cloruro amido-mercurico ([2]). All'analisi diede i risultati seguenti:

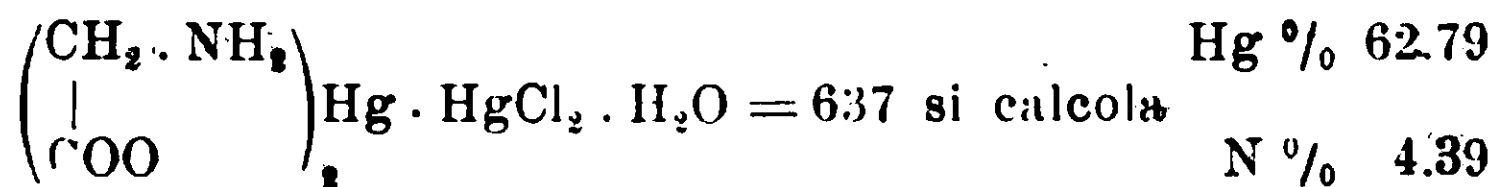
Gr. 0,3522 di sostanza diedero gr. 0,2574 di HgS.

Trovato Hg % 63.00.

Gr. 0,5740 di sostanza diedero N cc. 1.8 a 9° e 761 mm.

Trovato N % 3.77.

Per la formula:

$$\left(\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg . HgCl_2 . H_2O = 637 \text{ si calcola } \begin{matrix} Hg \% \ 62.79 \\ N \% \ 4.39 \end{matrix}$$

All'aria perde molto lentamente l'acqua di cristallizzazione: tenuto qualche settimana nel vuoto sopra acido solforico divenne perfettamente anidra e analizzata diede i seguenti risultati:

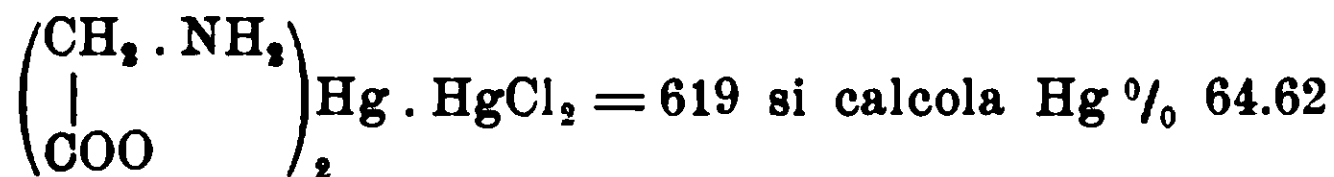
Gr. 0,3074 di sostanza diedero gr. 0.2269 di HgS.

Trovato Hg % 64.47.

([1]) Gazz. Ch. It. 1904, II, 519.

([2]) Il composto che precipita per opera dell'ammoniaca è infatti solubile negli acidi e nella soluzione calda di cloruro d'ammonio.

Per la formula:

$$\begin{pmatrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{pmatrix}_2 Hg . HgCl_2 = 619 \text{ si calcola Hg } \% \ 64.62$$

Asparaginato di mercurio e solfato mercurico. — Si sciolgono in poca acqua gr. 2,64 di asparagina e alla soluzione bollente si aggiungono a poco a poco gr. 7 di solfato mercurico a piccole porzioni, mantenendo l'ebollizione per un'ora. Parte del solfato passa a solfato basico. Si filtra. Per riposo si separa una sostanza bianca granulare in pochissima quantità. La soluzione acquosa si getta nell'alcool; si separa una sostanza bianchissima fioccosa che si decompone a temperatura elevata senza fondere. È solubile a caldo negli acidi cloridrico, nitrico e solforico. Insolubile in acqua e in alcool tanto a caldo che a freddo; la potassa concentrata e l'ammoniaca la decompongono rapidamente a caldo precipitando l'una mercurio metallico e l'altra solfato di mercurioammonio.

Analizzata ha dato i seguenti numeri:

Gr. 0,1698 di sostanza diedero gr. 0,1040 di HgS.

Trovato Hg % 52,79.

Gr. 0,1986 di sostanza diedero gr. 0,0598 di $BaSO_4$.

Trovato S % 4, 11.

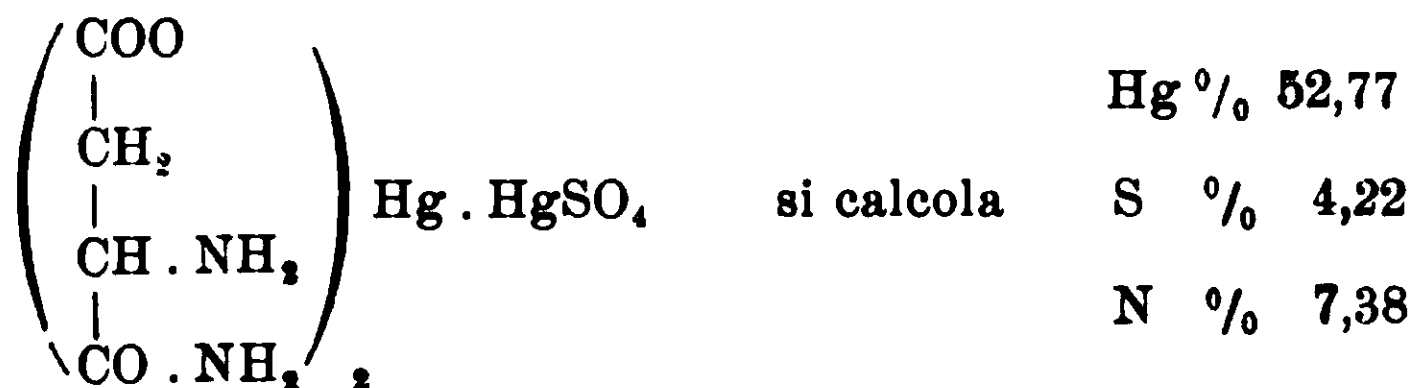
Gr. 0,1592 di sostanza diedero gr. 0,0456 di $BaSO_4$.

Trovato S % 3,93.

Gr. 0,2000 di sostanza diedero N cc 11,2 a 10° e 760 mm.

Trovato N % 6,70.

Per la formola:

$$\begin{pmatrix} COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH . NH_2 \\ | \\ CO . NH_2 \end{pmatrix}_2 Hg . HgSO_4 \quad \text{si calcola} \quad \begin{matrix} Hg \ \% \ 52,77 \\ S \ \% \ 4,22 \\ N \ \% \ 7,38 \end{matrix}$$

Combinazione dell'asparagina col cromo (dall'acetato di cromo). — Si sciolgono gr. 2,64 di asparagina in poca acqua e alla soluzione ben calda si aggiungono poco a poco gr. 2,47 di acetato di cromo $[Cr(C_2H_3O_2)_3 . H_2O]$ e si prosegue a scaldare fino a raggiungere l'e-

bollizione che si mantiene qualche minuto. La soluzione dapprima verde, assume ben presto un bel colore rosso amaranto. Si concentra a b. m. con che si deposita una sostanza cristallina in bellissimi ciuffi di aghi color amaranto, che si purifica facilmente per essere insolubile in acqua fredda e solubile in acqua bollente.

La soluzione acquosa ha reazione alcalina. Questa sostanza si decompone oltre 200°. È insolubile tanto a freddo che a caldo in alcool e ammoniaca: l'acido acetico la scioglie a caldo abbastanza bene: l'acido nitrico la scioglie a freddo: gli acidi cloridrico e solforico la sciolgono bene a caldo, la potassa concentrata a caldo la decompone rapidamente.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1140 di sostanza diedero N cc. 17,7 a 19° e 763 mm.

Trovato N % 17,87.

Gr. 0,1662 di sostanza diedero Cr_2O_3 gr. 0,0270.

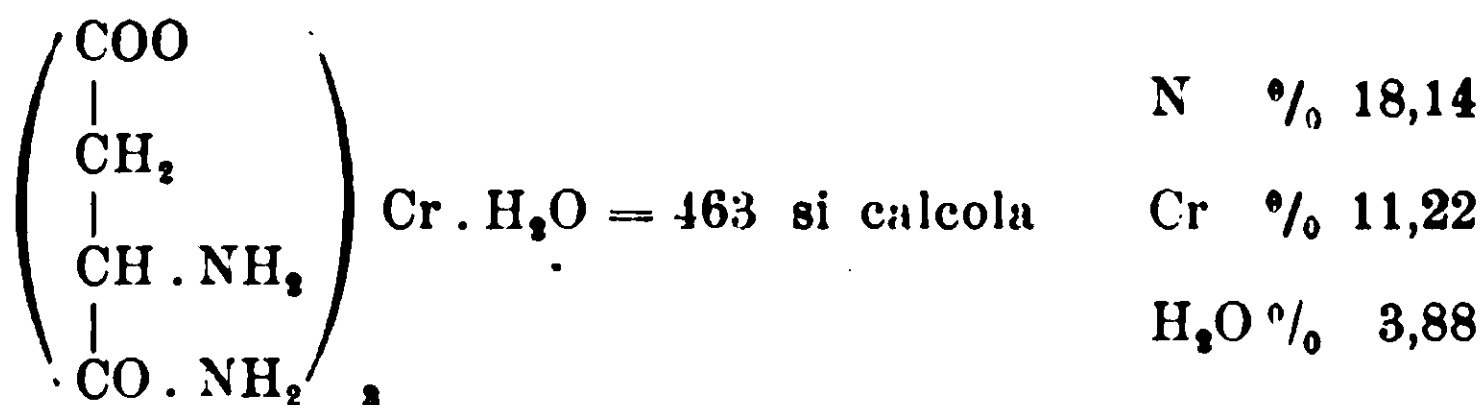
Trovato Cr % 11,19.

Gr. 0,1668 di sostanza diedero Cr_2O_3 gr. 0,0276.

Trovato Cr % 11,31.

Per la formula:

$$\left(\begin{array}{l} COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array}\right)_2 Cr.H_2O = 463 \text{ si calcola}$$

N	%	18,14
Cr	%	11,22
H_2O	%	3,88

Seccata in stufa per 6 ore a 180° perdette soltanto una parte dell'acqua di cristallizzazione e precisamente 2,56 % a questa temperatura perde il suo bel colore vivace, che riprende immediatamente non appena raffreddata.

Combinazione dell'asparagina coll'idrato di nichel. - Si satura una soluzione acquosa di asparagina, mantenuta all'ebollizione, con idrato di nichel preparato di recente, finchè la soluzione presenta colorazione azzurra. Si filtra e si concentra a piccolo volume: il colore si fa più cupo e la soluzione diviene molto densa, quasi gelatinosa: gettando la soluzione concentrata in molto alcool acquoso e caldo e facendo bollire a ricadere per qualche tempo e filtrando a caldo, per successivo raffreddamento si deposita la sostanza cristal-

lizzata in belle tavolette quadrate regolari azzurre che si decompongono oltre 200°. La soluzione bollente acquosa di tale sostanza reagisce decisamente alcalina. Essa è poco solubile in acqua e in alcool tanto a caldo che a freddo; si scioglie bene all'ebollizione nell'alcool acquoso. La potassa la decompone rapidamente a caldo precipitando l'idrato di nichel; l'acido cloridrico la scioglie decomponendola a freddo; l'acido solforico meglio a caldo; l'acido nitrico soltanto a caldo. È abbastanza solubile in ammoniaca diluita, meglio a caldo. Il solfuro d'ammonio precipita il solfuro del metallo.

Analizzata diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1348 di sostanza diedero N cc 18,5 a 12° e 745 mm.

Trovato N % 15,95.

Gr. 0,1092 di sostanza diedero N cc 15,2 a 18° e 755 mm.

Trovato N % 15,98.

Gr. 0,1578 di sostanza diedero NiO gr. 0,0332.

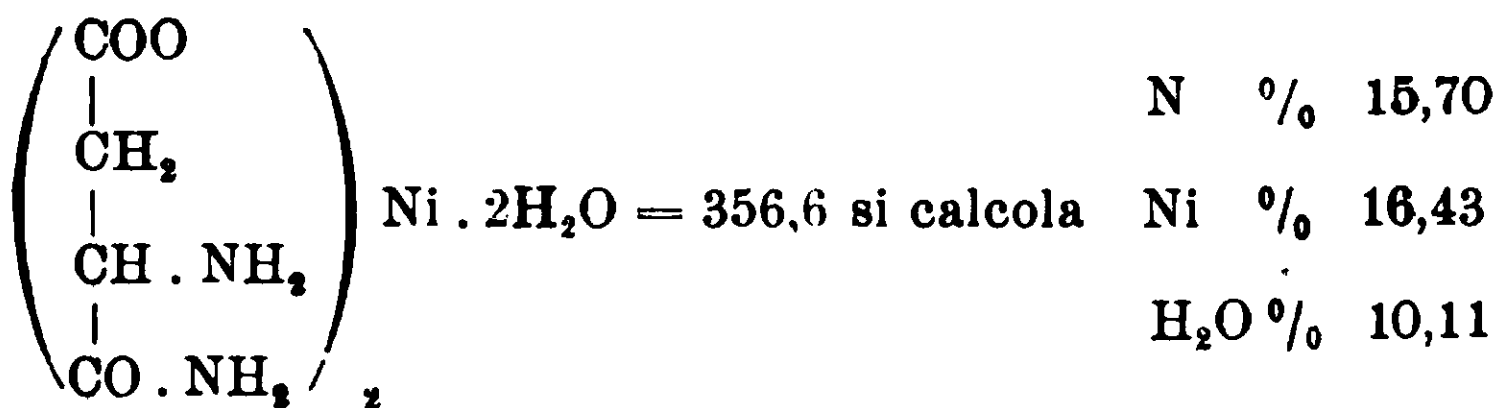
Trovato Ni % 16,56.

Gr. 0,1818 di sostanza diedero NiO gr. 0,0374.

Trovato Ni % 16,15.

Riscaldata per cinque ore a 150° e cinque ore a 180° la sostanza perdette solo in parte l'acqua di cristallizzazione e precisamente 1,44 %; aumentando la temperatura a 200° la sostanza diviene verde, diminuisce ancora di peso, ma si decompone lentamente.

Per la formula:

$$\left(\begin{array}{l} COO \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH.NH_2 \\ \vert \\ CO.NH_2 \end{array}\right)_2 Ni.2H_2O = 356{,}6 \text{ si calcola } \begin{array}{lll} N & \% & 15{,}70 \\ Ni & \% & 16{,}43 \\ H_2O & \% & 10{,}11 \end{array}$$

Combinazione dell'asparagina coll'idrato di cobalto. — Si satura una soluzione acquosa di asparagina con idrato di cobalto preparato di recente, mantenendo la temperatura di ebollizione.

La soluzione dapprima torbida, col riposo diviene limpida e di bel colore rosso amaranto. Si filtra e si concentra a b. m.: si separa una sostanza cristallina che si raccoglie e si purifica sciogliendola in acqua e aggiungendo poi tanto alcool fino ad avere intorbidamento persistente. Dopo ebollizione prolungata a b. m. si filtra e si lascia

riposare, con che si deposita una sostanza cristallizzata in mammelloni rosso amaranto: si decompone oltre 200°.

Tale sostanza è molto poco solubile in acqua fredda, meglio a caldo; la sua soluzione acquosa bollente ba reazione alcalina. L'acido cloridrico e nitrico la sciolgono rapidamente a freddo, l'acido solforico a caldo, la potassa la decompone rapidamente meglio a caldo. Insolubile in alcool: tanto a freddo che a caldo è abbastanza solubile a caldo in ammoniaca e acido acetico, meglio se diluiti. Trattata con solfuro d'ammonio precipita il solfuro del metallo.

Analizzata diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1502 di sostanza diedero $CoSO_4$ gr. 0,0618.

Trovato Co °/₀ 15,66.

Gr. 0,1800 di sostanza diedero $CoSO_4$ gr. 0,0736.

Trovato Co °/₀ 15,55.

Gr. 0,1300 di sostanza diedero $CoSO_4$ gr. 0,0524.

Trovato Co °/₀ 15,34.

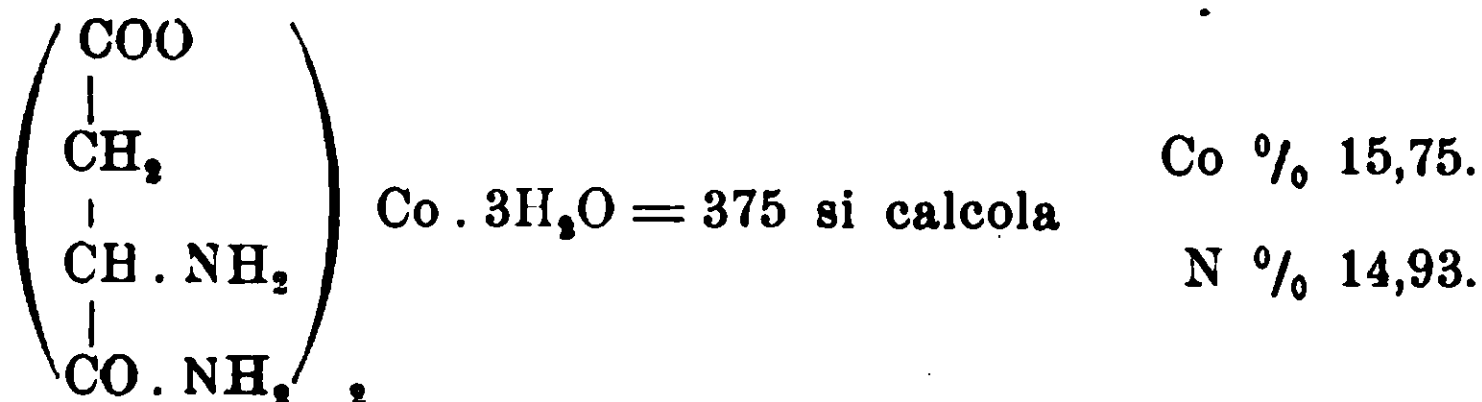
Gr. 0.2386 di sostanza diedero N cc 29,8 a 10° e 762,5.mm.

TrovatoN °/₀ 15,00.

Gr. 0,1028 di sostanza diedero N cc 13 a 12° e 752,5.mm.

Trovato N °/₀ 14,87.

Per la formula

$$\left(\begin{array}{l} COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array}\right)_2 Co.3H_2O = 375 \text{ si calcola} \quad \begin{array}{l} Co\ ^0/_0\ 15,75. \\ N\ ^0/_0\ 14,93. \end{array}$$

Bologna. — Laboratorio di Chimica e farmacia della R. Università.

Sulla difenilcianarsina.

Nota di G. STURNIOLO e G. BELLINZONI.

Da qualche mese occupati in ricerche speciali, le quali saranno forse in seguito rese di pubblica ragione, ci siamo imbattuti in una sostanza, che pei suoi caratteri non corrispondeva ad alcuna di quelle finora descritte.

L'analisi qualitativa aveva fatto conoscere in essa la presenza di arsenico, azoto, carbonio, idrogeno e la quantitativa e il comportamento condussero a darle la composizione di una *difenilcianarsina* avente la formula $(C_6H_5)_2 As CN$. Non essendo essa, come si disse, finora descritta, crediamo non inutile di darne i caratteri.

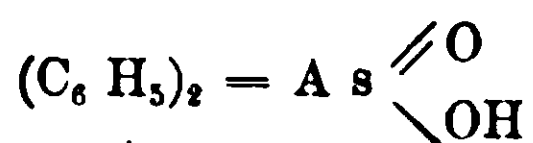
Ha odore agliaceo e insieme di mandorle amare per acido cianidrico che facilmente si mette in libertà per azione di aria umida; irrita alquanto le mucose nasali provocando lo sternuto; è solida di struttura fibrosa e cristallizza dall'alcool in tavolette prismatiche che sembrano monocline, quasi incolore; fonde a 35° C., è pochissimo solubile in acqua, solubile in alcool, benzolo, cloroformio, etere, ligroina. Trattata con soluto acquoso od alcoolico di alcali caustici, od anche per semplice riscaldamento con acqua, dà un prodotto che fonde a 92-93° C. ed i cui caratteri fisici e chimici corrispondono a quelli dell'*ossido difenilarsinico*, già noto [1], della formula $[(C_6H_5)_2 As]_2 O$. Tale ossido si ottiene pure se si distilla in corrente di vapore la *difenilcianarsina;* esso è pochissimo solubile in acqua, si scioglie bene in alcool dal quale per concentrazione cristallizza con difficoltà in aghetti piccolissimi; è solubile in cloroformio, etere, ligroina.

S'ottiene pure l'ossido qualora si tenti distillare la difenilcianarsina a pressione ridotta, poichè si è osservato che distillando alla pressione di m/m 100 passano nel refrigerante poche gocce di un liquido che cristalizza in prismi incolori fondenti a 35° C.; mentre nel pallone da distillazione rimane una sostanza che dal comporta-

[1] Cfr. Beilstein, IV, 1687.

mento venne identificata per l'ossido sopraccennato. Durante l'operazione di distillazione si ebbe abbondante sviluppo di gas acido cianidrico, e da tal fatto si deduce che la cianodifenilarsina, anche a pressione ridotta (100 m/m.) distilla difficilmente e decomponendosi.

Per trattamento della difenilcianarsina con acido nitrico concentrato a b. m., o con acqua ossigenata a 2 vol. $^0/_0$, o anche con acqua di bromo a freddo, s'ottiene un prodotto che versato in acqua si deposita cristallizzato in aghi bianchi fusibili a 172° C. e che per i suoi caratteri e pel comportamento, fu identificato per l'acido difenilarsinico, anch'esso già noto ([1]), della formola.

$$(C_6H_5)_2 = As \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$$

E' importante il fatto che la difenilcianarsina, come il suo ossido, siano poco stabili e che con l'azione anche di piccole quantità di ossidante danno l'acido difenilarsinico, in modo che l'arsenico da trivalente passa tosto a pentavalente. Tale trasformazione venne da noi osservata mentre si studiavano i caratteri di solubilità dei suddetti prodotti, dappoichè avendo fatto delle soluzioni in etere o in ligroina, queste reagivano subito acide ed i liquidi prima limpidissimi, s'intorbidivano a poco a poco, e dopo riposo lasciavano depositare dei cristallini bianchi aghiformi, che analizzati si riconobbero essere acido difenilarsinico. In seguito a tale fenonemo, inspiegabile a prima vista, vennero analizzati i due solventi sospettando in essi la presenza di un agente ossidante. Si è potuto riscontrare che tanto l'etere che la ligroina contenevano come impurezza tracce di acqua ossigenata, la quale come è noto formasi spesso nell'etere per azione della luce e potrebbe darsi che un fatto simile avvenga per la ligroina.

I sali alcalini dell'acido difenilarsinico sono solubili, mentre avendo preparato il sale di ferro si ebbe una polvere bianca finissima insolubile che per riscaldamento si decompone.

([1]) Cfr. Beilstein, IV, 1687.

Sulla presenza del litio nei sali delle fumarole vesuviane [1].

Nota di L. DE LUISE.

La presenza del litio, finora non è stata segnalata fra i corpi, che concorrono a formare la ricca serie dei minerali vesuviani, sia per l'assenza di quelle specie, le quali ne contengono, relativamente a dovizia, sia in tracce allato a corpi affini facenti parte dello stesso gruppo chimico, laonde si ritiene che il litio faccia completamente difetto, come qualche altro corpo, fra i minerali tanto dell'antico Somma quanto del Vesuvio [2].

L'assenza di tale corpo assunta a certezza per la costanza dei fatti, perde il suo significato assoluto, poichè io ho ricercato, con esito positivo ed ho potuto isolare il litio, sotto forma di cloruro, dai sali delle fumarole del cratere vesuviano.

Per le mie ricerche intorno agli elementi rari nei prodotti vesuviani, avevo sottoposto ad analisi alcuni sali raccolti sulle fumarole e l'analisi rispondeva costantemente col seguente risultato:

Cloruro di Potassio	20.521	99.979
Cloruro di Sodio	79.458	
Ferro ed Alluminio	tracce	

e l'esame spettroscopico di controllo confermava completamente il risultato qualitativo dell'analisi chimica; ma in qualcuna delle molteplici osservazioni. che andavo ripetendo mi parve veder balenare la caratteristica riga porporina del litio. L'effetto non poteva che derivare dalla causa e la causa non poteva essere altra se non la presenza del litio. Mi detti allora alla sua ricerca, ma le quantità di sali impiegati nei primi tentativi essendo insufficienti, non ebbi ebe

(1) In occasione di questa nota rendo vive grazie al Prof. A. Purgotti il quale permette a me di eseguire nel laboratorio da lui diretto le ricerche di cui vado trattando.

(2) Nell'ultima e più completa pubblicazione di « Mineralogia Vesuviana » di Zambonini, 1910-1912 non è fatta menzione del litio.

risultati scoraggianti; ed allora prima di confessare una sconfitta insistetti e ritentai la prova sottoponendo al debito trattamento una maggior quantità di sostanza, circa 180 grammi e questa volta potei constatare che i risultati superarono l'aspettativa.

*
* *

I 180 grammi di miscuglio salino, quello di cui poco innanzi ho riportata la composizione chimica, furono sottoposti all'esaurimento con alcool etilico per dodici ore all'apparecchio di Soxlet. Il liquido fu portato lentamente a secchezza e lasciò un residuo di quasi un grammo di sale. Tale residuo, piuttosto che essere assoggettato ad un novello identico trattamento, per eliminare i cloruri di potassio e di sodio possibilmente disciolti nell'alcool, fu addizionato con un tantino di acqua e qualche goccia di acido cloridrico, allo scopo di riportare allo stato di cloruro la formazione di idrato di litio, e la soluzione ridotta a consistenza sciropposa. Indi vi si aggiunse alcool amilico accuratamente disidratato al cui contatto i cloruri di potassio e di sodio, non appena l'acqua, per effetto di calore fu espulsa, precipitarono ed il cloruro di litio rimase in soluzione nel solvente amilico.

Il liquido filtrato attraverso amianto in crogiuolo di Gooch fu lentamente evaporato e lasciò poco residuo salino che fu seccato e pesato. Di esso una porzione fu portata allo spettroscopio e dette unica e nettamente persistente la magnifica riga del litio, identificando così il corpo che ricercavo.

Il resto, a sua volta, fu messo a contatto con acido solforico, e poscia esposto a temperatura capace di scacciare l'eccesso di acido e lievemente calcinarlo; restò un sale perfettamente bianco e cristallino, il quale, integrato al peso primitivo del cloruro dette grammi 0,07 di solfato di litio. Si può dunque dire che il litio non manca al Vesuvio.

Portici. — Laboratorio di Chimica generale della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

AVVERTENZA.

Poichè dal gennaio del 1920 la " Gazzetta Chimica „ è stata da me ceduta alla " Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata „ ho pensato di riprodurre in questo ultimo fascicolo del 1919, le mie pubblicazioni anteriore al 1871 e qualche altra che per dimenticanza non ho prima pubblicato nella " Gazzetta Chimica „. È così riunita in unico periodico tutta la mia produzione chimica.

Roma, 18 dicembre 1919.

E. PATERNÒ.

Azione dello zincoetile sull'acetale biclorurato.

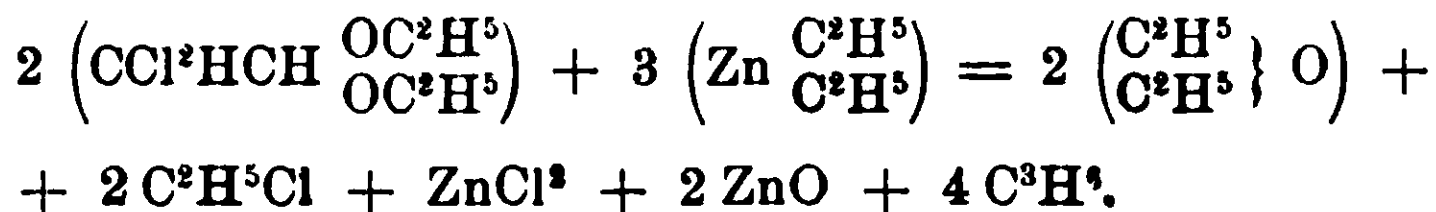
Nota di E. PATERNÒ.

(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, vol. IV-1868).

Lo zincoetile non agisce alla temperatura ordinaria sull'acetale biclorurato, anche dopo un contatto di più giorni; ma se si riscalda il miscuglio di questi due composti verso 140° ha luogo una reazione, che si manifesta con uno sviluppo regolare di gaz, e resta come residuo dell'etere mischiato con ossido e cloruro di zinco.

Se si fanno passare i gaz che si sviluppano per un apparecchio raffreddato con sale e neve, e quindi attraverso il bromo si condenserà nel primo del cloruro di etile, ed il bromo assorbirà una parte del gaz. Il bromuro così ottenuto bolle da 130° a 142°. ed ha dato all'analisi, per il bromo, numeri intermedii fra quelli richiesti dalla teoria pel bromuro d'etilene e pel bromuro di propilene: se si considera dunque come un miscuglio di questi due composti, e se si tiene conto che lo etilene è un prodotto costante di quasi tutte le reazioni dello zincoetile, si può esprimere la reazione per mezzo della seguente equazione:

$$2\left(CCl^2HCH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right) + 3\left(Zn\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right) = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\} O\right) +$$

$$+ 2C^2H^5Cl + ZnCl^2 + 2ZnO + 4C^3H^6.$$

I gas non assorbiti dal bromo provengono senza dubbio da reazioni secondarie.

Sull'aldeide biclorurata.

Nota di E. PATERNÒ.

(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, vol. IX, anno 1868).

La teoria fa prevedere per i derivati clorurati dell'aldeide due serie di composti isomerici; l'una delle quali contiene il gruppo COH intatto, mentre nell'altra è sempre sostituito l'idrogeno connesso al carbonio ossidato. Questa differenza si scorge benissimo per mezzo delle seguenti formole:

CH^3COCl cloruro d'acetile	CH^2ClCOH aldeide monoclorurata
$CH^2ClCOCl$ cloruro di cloroacetile	$CHCl^2COH$ aldeide biclorurata
$CHCl^2COCl$ cloruro di bicloroacetile	CCl^3COH aldeide triclorurata

È chiaro che l'ultimo termine CCl^3COCl è lo stesso per le due serie.

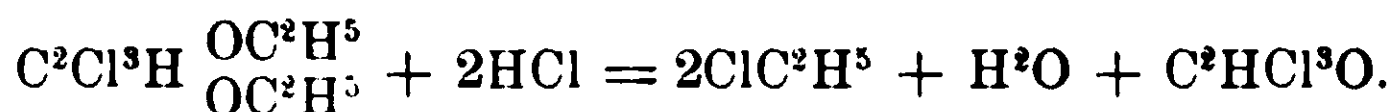
I composti della prima serie sono cloruri di radicali acidi; quelli della seconda dovrebbero essere delle vere aldeidi, capaci di trasformarsi per ossidazione in acidi collo stesso numero di atomi di cloro. Il clorale è un composto che appartiene senza dubbio a quest'ultima classe di derivati dell'aldeide; infatti esso contiene i tre atomi di cloro connessi col medesimo atomo di carbonio, giacchè si trasforma per ossidazione in acido tricloroacetico, e trattato colla potassa si scompone in formiato potassico ed in cloroformio.

Però non si conosce un metodo per preparare i prodotti intermedi fra il clorale e l'aldeide (¹), e per lo stesso clorale, non si sa

(¹) Non ignoro che A. Riche per l'azione del cloro sull'alcole metilico ottenne un composto che bolle verso 118° e che considera come l'aldeide monoclorurata; ma che sembra non sia altro che il bicloroacetone: infatti

a quale reazione deve la sua origine nell'azione del cloro sull'alcole assoluto. Si era supposto che in questo caso si forma dapprima dell'aldeide, e che quindi l'aldeide per la successiva azione del cloro si trasforma in clorale. Ma l'esperienza non confermò tale supposizione, e Wurtz per l'azione del cloro sull'aldeide ottenne cloruro di acetile.

Più tardi Lieben, avendo ottenuto per l'azione del cloro sull'alcole acquoso i derivati clorurati dell'acetale, ha spiegato la formazione del clorale supponendo che dapprima si faccia l'acetale triclorurato, e che in seguito per l'azione dell'acido cloridrico l'acetale triclorurato si scinde in cloruro di etile ed in tricloroaldeide (clorale) secondo la seguente equazione:

$$C^2Cl^3H \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} + 2HCl = 2ClC^2H^5 + H^2O + C^2HCl^3O.$$

Questa spiegazione è confermata da una parte del fatto, osservato da Stas, della esistenza dell'acetale fra i prodotti dell'azione del cloro sull'alcale; e dall'altro lato dalla scomposizione, osservato da Wurtz e da Beilstein, dell'acetale in acetato etilico ed in aldeide, per l'azione dell'acido acetico cristallizzabile.

Io mi sono proposto di verificare coll'esperienza la supposizione del prof. Lieben, studiando la trasformazione degli acetali clorurati in presenza degli acidi, e nello stesso tempo di preparare per questa via i derivati clorurati dell'aldeide.

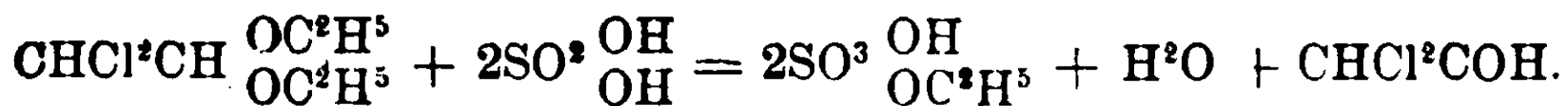
Ho scelto l'acetale biclorurato che si prepara facilmente per l'azione del cloro sull'alcole a 80°, come ha scoverto Lieben ([1]). Ho sottomesso questo composto all'azione dell'acido solforico, ed ho così

Riche ha trovato per densità di vapore di tale corpo il numero 4,35 in media. Il bicloroacetone bolle verso 120°, e la sua densità di vapore teorica è 4,39.

Inoltre Saytzeff e Glinsky... hanno recentemente ottenuto (Zeitschrift für Chemie, Neue Folge, B. III, S. 675) trattando l'etilene monoclorurato con l'acido ipocloroso un corpo che hanno creduto di potere considerare come l'aldeide monoclorurata; però tale composto non distilla senza scomposizione, ed essendo l'aldeide triclorurata e la biclorurata de' corpi volatili, mi è permesso di metterne in dubbio l'esistenza, finchè altri fatti non l'abbiano confermata.

([1]) Annales de Chimie et de Physique, t. LII, p. 318, 1858.

ottenuto l'aldeide biclorurata $CHCl^2COH$, isomero del cloruro di cloroacetile ottevuto da Wurtz. La reazione è espressa dall'equazione seguente:

$$CHCl^2CH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + 2SO^2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = 2SO^3\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix} + H^2O + CHCl^2COH.$$

Questa reazione conferma la supposizione che nell'acetato biclorurato i due atomi di cloro sono connessi collo stesso atomo di carbonio, ciò che del resto è analogo a quel che si è osservato negli altri prodotti clorurati delle serie grasse.

Ecco ora alcune particolarità delle mie esperienze.

Per preparare l'acetale biclorurato si fa passare una corrente rapida di cloro durante circa 60 ore per ogni chilogrammo di alcole ad 80°, non facendo caso dei cambiamenti di temperatura che avvengono per effetto della reazione. In seguito si distilla e si tratta con una soluzione concentrata di potassa al bagno maria, ciò che bolle al disopra di 170°; si distilla in una corrente di vapor d'acqua ed infine si rettifica una o due volte: ciò che passa da 181° a 183° costituisce l'acetale biclorurato puro.

Per preparare l'aldeide biclorurata ho distillato un miscuglio di un volume di questo acetale biclorurato con quattro a sei volumi di acido solforico ordinario. Per evitare il rigonfiamento della massa e la distillazione dell'acqua, è utile di scaldare il miscuglio in un bagno ad olio mantenuto a 130°. Si raccoglie il prodotto in un recipiente ben raffreddato, e si rettifica più volte; la parte che passa ad 88... e... 90° costituisce l'aldeide biclorurata pura. Per questo processo ho ottenuto con grammi 500 di bicloroacetale, solo grammi [illegible]0 dell'aldeide corrispondente. Di recente preparata l'aldeide biclorurata è un liquido mobile, più pesante dell'acqua nella quale è solubile; si scioglie pure nell'alcole e nell'etere, bolle fra 88° e 90°; il suo vapore irrita fortemente gli occhi.

Una porzione conservata in tubi chiusi non ha subito alcun mutamento; ma un'altra porzione che fu conservata in fiaschi chiusi da turacciolo smerigliato divenne densa, e finì per trasformarsi in una sostanza solida, bianca, amorfa. Questa modificazione dell'aldeide biclorurata, probabilmente corrispondente al clorale insolubile, scaldata verso 120° distilla rigenerando l'aldeide biclorurata liquida.

Le analisi hanno dato i risultati seguenti :

I. gr. 0,501 di sostanza diedero	gr. 0,403 di CO^2	e gr. 0,097 di H^2O.
gr. 0,248 »	gr. 0,621 di Ag Cl.	
II. gr. 0,300 »	gr. 0,223 di CO^2	e gr. 0,059 di H^2O.
III. gr. 0,629 »	gr. 0,484 »	gr. 0,1255 »
IV. gr. 0,301 »	gr. 0,236 »	gr. 0,057 »
gr. 0,5275 »	gr. 1,3306 di Ag Cl.	

Deducendo da questi numeri la composizione centesimale si ha

	I.	II.	III.	IV.	Teoria
Carbonio	20,71	20,31	20,98	21,34	21,23
Idrogeno	2,02	2,20	2,21	2 00	1,77
Cloro	61,93	—	—	62,36	62,83

L'analisi I fu fatta sull'aldeide biclorurata prima di essersi trasformata.

Le analisi II, III, IV sono state fatte sopra tre porzioni ottenute successivamente per la distillazione della modificazione solida.

Delle due ultime porzioni si è determinata la densità di vapore, e si ebbero i risultati seguenti :

	III.	IV.
Eccesso sul peso del pallone	gr. 0,2925	gr. 0,601
Temperatura della bilancia	24°.5	25°
Volume del pallone	157 c. c.	355 c. c.
Temperatura della chiusura	133°	153°
Pressione	763	760
Aria rimasta	14 c. c.	1 c. c.
Temperatura	24°,5	25°
Pressione	763	755
Densità di vapore corrispondente	3,7	3,47

Nella seconda esperienza la sostanza cominciava a decomporsi. La teoria per la formola $C^2H^2Cl^2O$ esige 3,9.

Io mi propongo di continuare lo studio di questo composto, e di preparare con lo stesso metodo l'aldeide monoclorurata per compararla con un corpo della stessa composizione recentemente ottenuto da Saytzeff e Glinsky.

Queste esperienze sono state fatte al laboratorio dell'Università di Palermo sotto la direzione del professore Cannizzaro.

Sull'acetale triclorurato e sulla formazione del clorale.

Nota di E. PATERNÒ.

(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, voi. IV-1868).

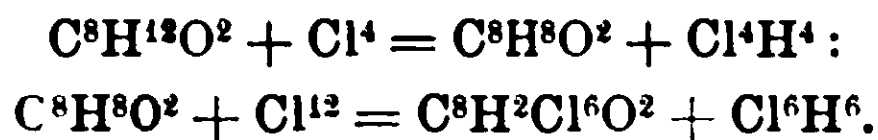
Il cloral fu ottenuto nel 1832 da Liebig per l'azione del cloro sull'alcole; due anni dopo Dumas ne stabiliva la composizione esatta (1), e spiegava la sua formazione supponendo, che quando il cloro agisce suil'alcale si forma prima dell'etere acetico il quale poi per la sostituzione di sei equivalenti d'idrogeno per sei di cloro produce il clorale (2).

Più tardi Regnault (3) fondandosi sul fatto che nel primo periodo dell'azione del cloro sull'alcole si forma dell'aldeide, suppose che il clorale risultava dall'azione del cloro sull'aldeide, e lo considerò come l'aldeide triclorurata.

L'ipotesi che il clorale sie l'aldeide triclorurata ebbe una conferma nella trasformazione di esso in acido tricloro-acetico, operata da Kolbe (4); ma l'altra relativa al suo modo di formazione fu scalzata, quando Wurtz (5) dimostrò che per l'azione del cloro sull'aldeide si forma cloruro di acetile, composto dal quale il clorale non può derivare.

Il professore Lieben (6) nel 1858, avendo ripigliato lo studio dell'azione del cloro sull'alcole acquoso, scopriva che in questo caso si formano principalmente i derivati clorurati dell'acetale. Ed allora

(1) Annales de Chlmie et de Physique, t. LVI, p. 125.
(2) Le equazioni date da Dumas sono le seguenti:

$$C^8H^{12}O^2 + Cl^4 = C^8H^8O^2 + Cl^4H^4:$$
$$C^8H^8O^2 + Cl^{12} = C^8H^2Cl^6O^2 + Cl^6H^6.$$

Per giudicare meglio questa interpretazione bisogna osservare che le formole dell'etere acetico e dell'aldeide sono una multiplo dell'altra.
(3) Annales do Chemie et de Physique, t. LXXI, p. 420.
(4) Auualen der Chemie und Pharmacie, t. IV, p. 183.
(5) Annales de Chemie et de Physique.
(6) Ibidem, t. LII, p 313.

annunziò l'idea che il clorale deve la sua origine alla scomposizione dell'acetale triclorurato per mezzo dell'acido cloridrico, ed espresse colle seguenti formole la trasformazione dell'alcole in clorale;

$$C^2H^6O + 2\,Cl = 2\,HCl + C^2H^4O \text{ aldeide}$$

$$C^2H^4O + 2\,C^2H^6O = H^2O + C^2H^4 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \text{ acetele}$$

$$C^2H^4 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} + 2\,Cl = HCl + C^2ClH^3 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \text{ acetale monoclorurato}$$

$$C^2ClH^3 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} + 2\,Cl = HCl + C^2Cl^2H^2 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \text{ acetale biclorurato}$$

$$C^2Cl^2H^2 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} + 2\,Cl = HCl + C^2Cl^3H \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \text{ acetale triclorureto}$$

$$C^2Cl^3H \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} + 2\,ClH = H^2O + 2\,C^2H^5Cl + C^2Cl^3HO \text{ clorale.}$$

La scoperta di Beilstein [1] che, trattando l'acetale con l'acido acetico, ottenne l'aldeide, e principalmente il fatto da me osservato, della formazione della bicloro aldeide per mezzo dell'acetale biclorurato [2], sono nuovi argomenti in favore dell'ipotesi di Lieben; ma a confermarla era necessario di dimostrare che l'acetale triclorurato esiste fra i prodotti dell'azione del cloro sull'alcole, e che esso può trasformarsi in clorale. Ed è ciò che io mi sono proposto di verificare con l'esperienza.

L'acetale triclorurato si ottiene in piccola quantità insieme al biclorurato trattando col cloro l'alcole a 80°.

Al prodotto dell'azione del cloro sull'alcole si aggiunge acqua: si raccoglie l'olio che va al fondo, si tratta con potassa e si distilla: l'acetale triclorurato è contenuto nelle porzioni che bollono sopra 185°. Per isolarlo si distillano queste porzioni con una corrente di vapor d'acqua raccogliendo separatamente l'ultimo quarto, che si ridistilla dello stesso modo raccogliendo sempre le ultime porzioni. Dopo avere ripetuto ciò per più volte, il vapor d'acqua comincia a trasportare una sostanza che cristallizza appena cade nel vaso che serve a raccoglierla. Questa sostanza compressa fra carta sugante, distillata e cristallizzata nell'alcole o nell'etere, costituisce l'acetale triclorurato

[1] Comptes rendus t. XLVIII, p. 1121.
[2] Comptes rendus t. LXVII, p. 926.

puro. Impiegando 5 chilogrammi di alcole ho ottenuto appena 10 grammi di tricloroacetale; mentre nello stesso tempo ho ottenuto circa 1 chilogrammo di acetale biclorurato.

L'acetale triclorurato cristallizza in aghi leggerissimi e splendenti di apparenza molto simile a quelli della caffeina; fonde a 72° e bolle verso 230°, scomponendosi parzialmente; è solubilissimo nell'alcole e nell'etere.

Sottoposto all'analisi ha fornito i seguenti risultati:

	Esperienza	Teoria
Carbonio	32,10	32,05
Idrogeno	4,87	4,96
Cloro	47,92	48,08

Riscaldando l'acetale triclorurato a 150°, con l'acido solforico ordinario, passa alla distillazione un liquido di cui tutti i caratteri che ho potuto verificare si accordano con quelli del clorale; la piccola quantità che ne ho potuto ottenere non mi permise però di purificarlo abbastanza per poterlo analizzare.

Queste esperienze sono state fatte al Laboratorio dell'Università di Palermo.

Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale.

Nota di E. PATERNÒ.

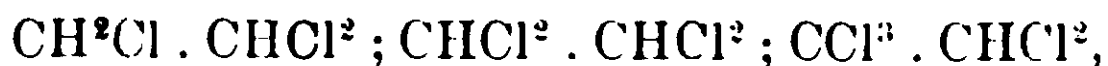
(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, vol. V, anno 1869).

Le aldeidi trattate col percloruro di fosforo scambiano l'ossigeno con due atomi di cloro. La stessa reazione sembra avvenire quando s'impiega invece di un'aldeide (idruro di radicale acido) il cloruro dell'acido corrispondente, e si producono in quest'ultimo caso dei derivati triclorurati dell'idrocarburo fondamentale, che contengono i tre atomi di cloro connessi col medesimo atomo di carbonio. Così

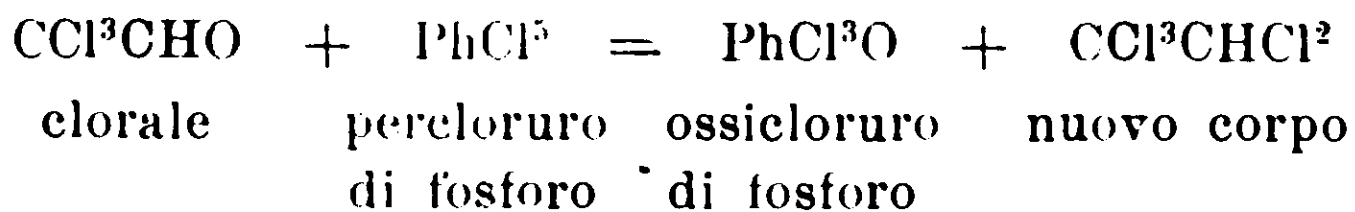
(1) Annales de Chimie et de Physique, t. 56, p. 145, 3. série.

Schisckoff e Rösing [1] ottennero dal cloruro di benzoile C^6H^5COCl, il toluene triclorurato $C^6H^5CCl^3$, e Berthelot un derivato della formula $C^4H^7Cl^3$ partendo dal cloruro di butirile. Però tale reazione è sovente più complicata, poichè quando è necessario l'uso di un'alta temperatura, il percloruro di fosforo agire contemporaneamente come se fosse cloro libero, riducendosi in tricloruro, e si formano prodotti di una sostituzione più inoltrata. Per tal ragione nell'azione suddetta del percloruro di fosforo sul cloruro di benzoile insieme al toluene triclorurato si formano il toluene tetraclorurato ed il pentaclorurato, come risulta dalle esperienze di Limpricht [2].

Volendo intraprendere un lavoro sulla isomeria dei derivati alogeni degli idrocarburi C^nH^{n2+2} fui condotto a provare se i prodotti di sostituzione clorurati dell'aldeide si fossero comportati come l'aldeide stessa per l'azione del percloruro di fosforo; nel qual caso mi sarebbe stata possibile la produzione di una serie di derivati clorurati del dimetile (idruro di etile), la cui costituzione veniva chiarita dalla loro formazione stessa; cioè, partendo dall'aldeide mono, bi e triclorurata avrei ottenuto i composti:

$$CH^2Cl\,.\,CHCl^2\,;\;CHCl^2\,.\,CHCl^2\,;\;CCl^3\,.\,CHCl^2,$$

i quali, comparati coi composti della stessa formula, ottenuti da Regnaul e da altri per vie differenti, avrebbero anche rischiarato la costituzione di questi ultimi.

Ho incominciato il mio studio trattando il clorale col percloruro di fosforo, ed ho ottenuto infatti per tal via un derivato della formola C^2HCl^5. La reazione può esprimersi così:

$$\underset{\text{clorale}}{CCl^3CHO} + \underset{\text{percloruro di fosforo}}{PhCl^5} = \underset{\text{ossicloruro di fosforo}}{PhCl^3O} + \underset{\text{nuovo corpo}}{CCl^3CHCl^2}$$

Aggiungendo del percloruro di fosforo al clorale anidro, contenuto in un pallone che può congiungersi ad un refrigerante di Liebig ascendente, e scaldando un poco, si stabilisce una reazione energica,

[1] Comptes rendus, t. XLVI, pag. 365.
[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, B. CXXXIV, S. 55.

il liquido entra in ebollizione e il percloruro si scioglie senza produzione di acido cloridrico. Quando la reazione è calmata si aggiunge una nuova quantità di percloruro, e si opera dello stesso modo sino a che le quantità adoperate dei due prodotti siano quelle richieste dall'equazione. Per compiere la reazione si fa bollire alla fine per alcune ore; quindi si scompone con acqua l'ossicloruro di fosforo che si è formato e l'eccesso del percloruro; si raccoglie l'olio che si separa, si distilla con una corrente di vapore d'acqua, si secca sul cloruro di calcio e si rettifica. Esso comincia a bollire a 156° e passa tutto prima di 160°. Dopo una o due distillazioni frazionate si ottiene un prodotto che bolle alla temperatura fissa di 158° (senza correzione), e che ha dato all'analisi i numeri seguenti:

I. gr. 0,439 di sostanza diedero gr. 0,1915 di Co^2 e gr. 0,025 di H^2O;

II. gr. 0,2815 di sostanza diedero gr. 1,0017 di AgCl.

Deducendo da questi numeri la composizione centesimale si ha:

	Esperienza		Teoria per C^2HCl^5
	I.	II.	
Carbonio	11,80	—	11,85.
Idrogeno	0,63	—	0,50
Cloro	—	88,03	87.65.

Questo composto ch'io chiamerei *dimetile pentaclorurato,* nome preferibile a quelli di cloruro di etile quadriclorurato, o d'idruro di etile pentaclorurato, è un olio scolorito e limpido, di un odore speciale che si avvicina a quello del cloroformio. Bolle senza scomposizione a 158°. La sua densità comparata con quella dell'acqua alla stessa temperatura fu trovata a 0° eguale a 1,71 ed a 13° eguale ad 1,69. Esso è solubile nell'alcole e nell'etere; raffreddato in un miscuglio di sale e neve (— 18°) non cristallizza, però può cristallizzarsi facilmente col freddo prodotto dall'evaporazione rapida dell'anidride solforosa.

Nel trattamento sopradescritto del clorale col percloruro di fosforo insieme al dimetile pentaclorurato si forma un'altra sostanza, che non ho potuto ottenere a quello stato di purezza necessario per l'analisi. Tale sostanza si separa facilmente perchè non è trasportata

dal vapor d'acqua, e resta nell'apparecchio distillatorio come un olio bruno che si solidifica dopo un certo tempo.

Il dimetile pentaclorurato, riscaldato con percloruro di fosforo a 250° in tubi chiusi, si trasforma integralmente in sesquicloruro di carbonio, producendosi nello stesso tempo tricloruro di fosforo ed acido cloridrico. A purificare il sesquicloruro di carbonio si aggiunge acqua al prodotto della reazione, si lava, si comprime fra carta sugante e si cristallizza dall'etere. Così depurato ha dato all'analisi 89,90 % di cloro; la teoria richiede 89,87.

Se si versa nel dimetile pentaclorurato in un vase pieno di cloro, e si espone ai raggi solari diretti, dopo una mezz'ora le pareti del vase si ricoprono di cristalli di sesquicloruro di carbonio.

Già da molto tempo furono descritti da Regnault due composti della formola C^2HCl^5, dei quali, quello derivato dal cloruro di etilene bolle a 153° ed ha a 0° la densita di 1,663, l'altro che si ottiene trattando col cloro di cloruro di etile triclorurato bolle a 146° ed ha per densità 1,644 (non è indicato a quale temperatura). Inoltre Hübner fra i prodotti dell'azione del percloruro di fosforo sul cloruro di acetile ottenne un composto che si fonde a bolle a 180-181°, e che gli ha dato all'analisi, pel cloro, numeri che conducono alla formula C^2HCl^5; ma le esperienze narrate nella memoria di Hübner [1] non portano a nulla di positivo, e credo probabilissimo che il corpo che questo chimico ebbe per le mani non era altro che sesquicloruro di carbonio, il quale per l'azione del calore può benissimo sublimarsi senza fondersi prima. Ed anzi numerose esperienze fatte con sesquicloruro di carbonio, sia proveniente dal dimetile pentaclorurato, sia dal cloruro di etilene, mi hanno mostrato che quando è completamente puro non si riesce a fonderlo in tubi aperti, a pareti sottilissime, del diametro minore di un millimetro, come si usano abitualmente per la determinazione dei punti di fusione, perchè si sublima completamente; però se tali tubi si chiudono alla lampada allora si fonde alla temperatura di 181°, che si allontana molto da quella stabilita da Faraday e riportata in tutte le opere di chimica. Inoltre ho potuto convincermi che la più piccola traccia di materia

[1] Bulletin de l'Académie royal de Belgique, 2. série, t. XII, n. 11, e Annalen der Chemie und Pharmacie, B. CXX, S. 330.

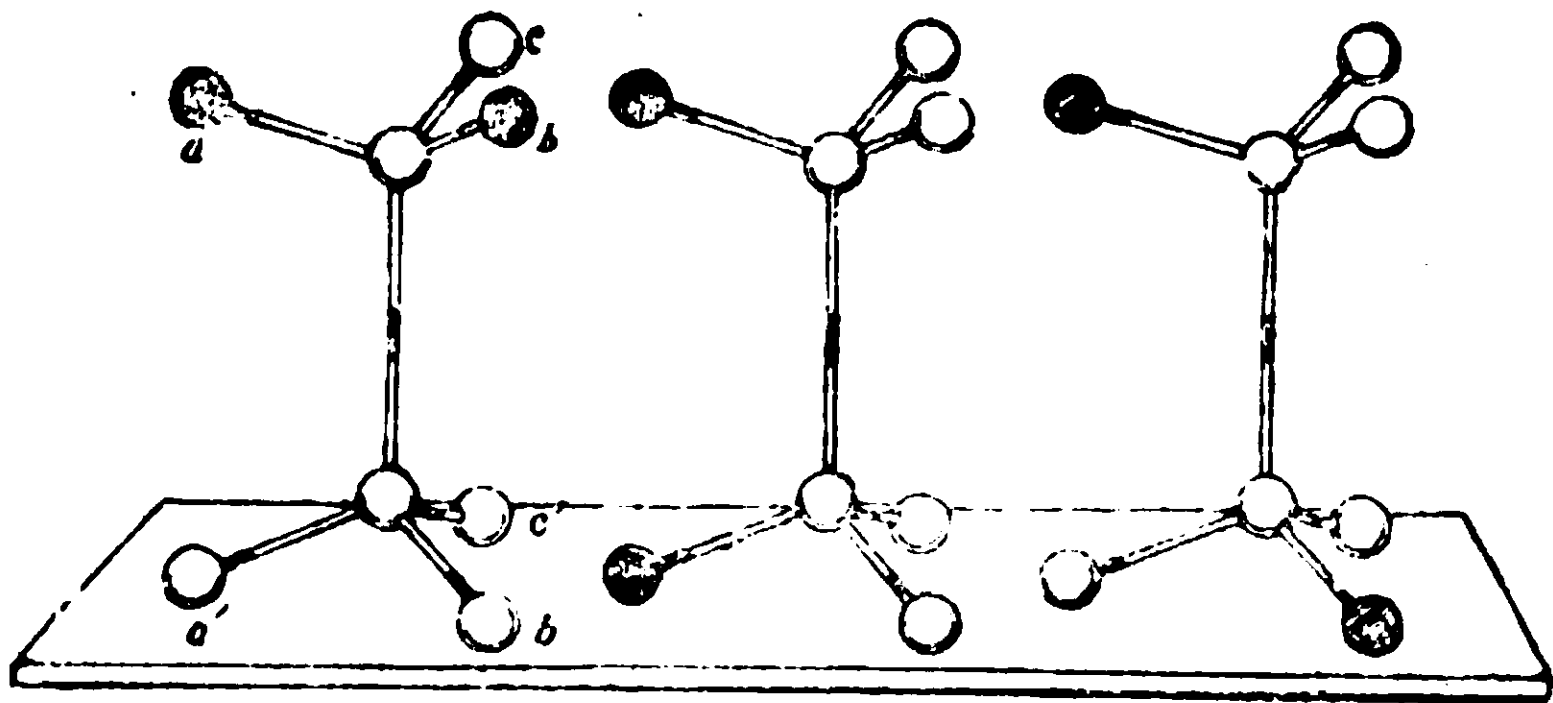
estranea permette la fusione del sesquicloruro di carbonio in tubi aperti, ed in questo caso il punto di fusione può abbassarsi di molti gradi.

Se ora compariamo il composto C^2HCl^5 da me ottenute con quelle di Regnault derivato dal cloruro di etilene non possiamo a meno di stabilirne l'identità; poichè la differenza (5) fra il punto di ebollizione e quella fra le dentitè (1.66 e 1,71) sono attribuibili a ciò, che il mio composto per la natura stessa della reazione in cui si forma deve essere in uno stato di purezza maggiore; mentre quello di Regnault producendosi mischiato o prodotti meno clorurati, e perciò a punto di ebollizione più basso, è naturale che ne abbia ritenuto delle piccole quantità. Il modo poi di comportarsi di queste due sostanze colla potassa alcoolica mette fuori di dubbio la loro identità; infatti il dimetilepentaclorurato quando è mischiato colla potassa alcoolica si riscalda, e si depone cloruro potassico formandosi protocloruro di carbonio C^2Cl^4 come avviene col composto di Regnault.

Riguardo poi all'*etere idroclorico quadriclorurato*, che Regnault considera come isomero del *liquido degli olandesi triclorurato* bisogna osservare che non fu mai ottenuto allo stato puro, ed anzi Regnault dice nella sua memoria: *la sostanza che ho analizzato racchiudeva ancora una piccola quantità di etere idroclorico triclorurato* (1). E più oltre: *Così, sebbene non possa dire di avere ottenuto l'etere idroclorico quadriclorurato allo stato di perfetta purezza, io credo che le esperienze precedenti non possano lasciare dubbio sulla sua esistenza.* E non è questa ch'io metto in dubbio, ma solo non so scorgere altra differenza fra esso e gli altri composti sopracitati, se non quella del diverso grado di purezza; ed ho fiducia che dalle esperienze sopradescritte si possa conchiudere che non esiste se non un solo composto C^2HCl^5, il quale può prodursi per tre diverse vie.

Questo risultato non è privo di una certa importanza. Infatti uno dei principi fondamentali della teoria della costituzione dei composti organici, basata sull'atomicità degli elementi ed in particolar modo sulla nozione della tetroatomicità del carbonio, è quello che le quattro valenze dell'atomo del carbonio hanno funzioni chi-

(1) Annales de Chimie et de Physique, 2. série. t. 71, p. 368.

miche identiche, cosicchè non è possibile se non che l'esistenza di un solo cloruro di metile, di un solo alcole metilico ecc. Ora l'esistenza d'isomeri per composti della formula C^2HCl^5 non può spiegarsi senza rinunziare all'idea della equivalenza delle quattro affinità dell'atomo del carbonio. E questo era il solo esempio sia ora conosciuto che si opponesse a tale idea generalmente adottata; giacchè tre isomeri $C^2H^4Br^2$, posto che realmente esistano, si spiegano facilmente, senza bisogno di ammettere una differenza tra le quattro affinità dell'atomo del carbonio, come crede Butlerow [1], quando si suppongono le quattro valenze dell'atomo di questo elemento disposte nel senso dei quattro angoli del tetraedro regolare; allora la prima modificazione avrebbe i due atomi di bromo (o altro gruppo muovalente qualsiasi) connessi allo stesso atomo di carbonio; mentre nelle due altre modificazioni ciascuno dei due atomi di bromo sarebbe legato con un atomo di carbonio diverso, colla sola differenza che in uno dei casi i due atomi di bromo sarebbero disposti simmetricamente, nell'altro no. Ciò si rende ancor più chiaro colle figure seguenti, nelle quali gli atomi di bromo sono rappresentati in *a* e *b*:

È superfluo dire che questo non è altro che un modo di rappresentare i fatti, e che tutte queste idee hanno bisogno di prove sperimentali.

[1] Lehrbuch der organischen Chemie, deutsche Ausgabe, p. 196.

Le esperienze narrate non solo fanno sparire l'unico caso nel quale sarebbe stato necessario di ammettere una diversità fra le quattro valenze dell'atomo del carbonio, ma sono un nuovo argomento che può concorrere insieme a molti altri per dimostrare che le affinità del gruppo C^2X^6 sono equivalenti. Infatti, che, che ne sia delle esperienze di Hübner, si può ammettere che il cloruro di etile biclorurato, il quale dà acetato potassico per l'azione della potassa alcolica, abbia i tre atomi di cloro connessi col medesimo atomo di carbonio, e che sia perciò identico al corpo della stessa formola che si otterrebbe per l'azione del percloruro di fosforo di cloruro di acetile, nel caso in cui si riuscissero a vincere le difficoltà sperimentali ([1]). Ora trattando il clorale col percloruro di fosforo nel C^2HCl^5 che si forma, resta non sostituito dal cloro quell'atomo d'idrogeno che neil'eldeide CH^3COH, da cui il clorale CCl^3COH deriva, è connesso al carbonio ossidato; mentre nel C^2HCl^5 ottenuto da Regnault è appunto l'atomo d'idrogeno che è connesso al carbonio ossidato che è sostituito pel primo; infatti quest'ultimo composto si forma dal cloruro di etile biclorurato che può, per quanto si è detto sopra, considerarsi come un derivato del cloruro di acetile.

Dunque questi due atomi d'idrogeno connessi a due atomi di carbonio diversi, ma nelle stesse condizioni l'uno relativamente all'altro, hanno funzioni chimiche equivalenti, perchè danno origine ad un solo e medesimo C^2HCl^5.

Io credo che con una scelta di fatti convenienti si potrebbe riuscire a dimostrare che le quattro affinità dell'àtomo del carbonio sono equivalenti.

Le spese di queste esperienze sono state fatte su fondi straordinari assegnati dal ministro della pubblica istruzione al Prof. Cannizzaro per promuovere ricerche scientifiche nel laboratorio dell'Università di Palermo.

([1]) L'isomeria di due composti $C^2H^3Cl^3$, che contengono i tre atomi di cloro connessi con lo stesso atomo di carbonio, può spiegarsi solo ammettendo che le quattro affinità dell'atomo del carbonio siano differenti, e che inoltre le due valenze che si neutralizzano scambievolmente siano di un ordine diverso. Però supponendo ancho la possibilità di un simil fatto, nel caso nostro non sarebbe applicabile, perchè il dimetile, del quale tanto il cloruro di etile quanto l'acido acetico possono considerarsi come derivati si forma dal congiungimento doi residui di due melecole perfettamente simili d'ioduro di metile.

Azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata.

Nota di E. PATERNÒ.

(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, vol. V-1869).

In una comunicazione precedente ho mostrato [1] che trattando il clorale col percloruro di fosforo si ottiene il dimetile pentaclorurato, per una reazione analoga a quella che dà luogo alla formazione del cloruro di etilidene partendo dall'aldeide.

Ho esteso ora le mie esperienze all'aldeide biclorurata, che fu da me scoperta circa un anno addietro [2]. Speravo di ottenere un composto $CHCl^2CHCl^2$, il quale avrebbe dovuto essere identico col cloruro di etilene biclorurato ed isomero col cloruro di etile triclorurato. Infatti la costituzione di quest'ultimo è quella rappresentata dalla formola $CH^2Cl\,C\,Cl^3$, perchè esso è un prodotto di sostituzione del cloruro di etile biclorurato, il quale, come evidentemente dimostra la sua trasformazione in acetato potassico per l'azione della potassa alcolica [3], contiene i tre atomi di cloro congiunti collo stesso atomo di carbonio. La trasformazione del residuo CCl^3 del cloruro di etile biclorurato COOH per l'azione della potassa, è generale per tutti i composti che contengono tale residuo; così il cloroformio dà acido formico, il toluene triclorurato $C^6H^5CCl^3$ acido benzoico, il sesquicloruro di carbonio acido ossalico, ecc.

L'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata è molto energica ed in principio è necessario raffreddare con neve; del resto ho operato come per il clorale. Il prodotto della reazione fu mischiato con acqua per scomporre l'ossicloruro e lo eccesso del percloruro di fosforo. La sostanza oleosa che si separò fu distillata in una corrente di vapor d'acqua, e seccata sul cloruro di calcio fuso. Essa comincia a bollire a 160°; ma il termometro s'innalza gradatamente sino a 220°; fra 220 e 235° non passa quasi niente, distilla qualche

(1) Comptes rendus t. XLVIII, p. 950.
(2) Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, Vol. IV. p. 107.
(3) Regnault. Annales de Chimie et de Physiqus, 2. série, t. 71, p. 367.

goccia fra 235 e 249° e tutto il resto fra 249 e 255°. Rettificando alcune volte quest'ultima porzione si ottiene un prodotto che distilla alla temperatura di 250°, il quale mi ha dato all'analisi i risultati seguenti:

I. gr. 0,416 di sostanza diedero gr. 0,2612 di CO^2 e gr. 0,0595 di H^2O.

II. gr. 0,402 di sostanza diedero gr. 1,227 di AqCl.

De questi numeri si ricava la composizione centesimale seguente:

Carbonio	17,14
Idrogeno	1,58
Cloro	75,47

La formola $C^4H^4Cl^6O = C^2H^2Cl^2O + C^2H^2Cl^4$ richiede:

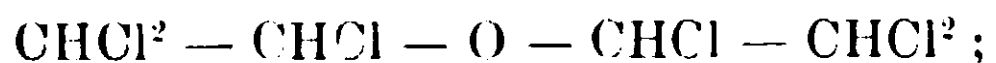
Carbonio	17,08
Idrogeno	1,42
Cloro	75.80

Facendo agire il percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata non si ottiene dunque, almeno nelle condizioni in cui ho operato, un derivato della formola $C^2H^2Cl^4$, come era da prevedersi; ma sembra invece che tale composto appena formatosi, trovandosi in presenza di un eccesso di aldeide biclorurata, si congiunga con essa molecola a molecola, e si produce così un composto analogo all'ossicloruro di etilidene (¹).

La costituzione del prodotto da me ottenuto può esprimersi con la formola grafica seguente:

$$CHCl^2 - CH^2 - O - CCl^2 - CHCl^2,$$

o pure coll'altra:

$$CHCl^2 - CHCl - O - CHCl - CHCl^2;$$

non potendosi per ora decidere come sono disposti gli atomi di cloro e d'idrogeno connessi ai due atomi di carbonio che sono riuniti dal-

(¹) Comptes rendus t. LXVI, p. 662, 1858.

l'ossigeno. Esso può considerarsi come una delle modificazioni possibili dell'*etere etilico seiclorurato.*

Il composto $C^4H^4Cl^6O$ è un olio senza colore, più pesante dell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, di odore irritante; distilla a 250° emettendo vapori acidi. Quando si mischia con una soluzione di potassa nell'alcole ha luogo una reazione energica con sviluppo di colore o formazione di cloruro potassico; aggiungendo quindi dell'acqua si separa un olio pesante di un odore aromatico piuttosto grato. Quest'olio bolle a 196° ed ha la composizione espressa dalla formola $C^4H^2Cl^4O$. come risulta dalle seguenti analisi:

I. gr. 0,457 di sostanza diedero gr. 0,389 di CO^2 e gr. 0,049 di H^2O.

II. gr. 0,6015 di sostanza diedero gr. 0,8275 di AgCl.

Deducendo da questi numeri la composizione centesimale si ha:

	Esperienza		Teoria
	I.	II.	
Carbonio	23,21	—	23,07
Idrogeno	1,19	—	0,96
Cloro	—	67,89	68,26

Il nuovo composto differire quindi dal precedente per due molecole di acido cloridrico che contiene in meno. Per esprimere la sua costituzione sono possibili le seguenti formole:

1. $CH \equiv C - O - CCl^2 - CHCl^2$
2. $CCl \equiv C - O - CHCl - CHCl^2$
3. $CHCl = CH - O - CCl = CCl^2$
4. $CCl^2 = CH - O - CH = CCl^2$
5. $CCl^2 = CH - O - CCl = CHCl$
6. $CHCl = CCl - O - CCl = CHCl$;

nelle quali tutti gli atomi di carbonio sono quadrivalenti e saturi; se si volessero considerare i casi, in cui come nell'ossido di carbonio e nel cloroacetene, bisogna ammettere il carbonio bivalente o non completamente saturo, allora il numero di queste formole verrebbe notabilmente accresciuto.

Le grandi difficoltà che si presentano nella preparazione dei corpi sopradescritti in una certa quantità, mi hanno impedito per ora di studiarne altri caratteri.

Baeyer nella sua memoria *Sulla condensazione e polimeria* [1] spiega la formazione dell'ossicloruro di etilidene ammettendo che l'acido cloridrico si sommi prima all'aldeide formando una specie di alcole clorurato, e che poscia due molecole di questo si congiungono perdendo acqua. Secondo questa idea la costituzione dell'ossicloruro di etilidene è la seguente:

$$CH^3 - CHCl - O - CHCl - CH^3.$$

Senza volere giudicare se i due atomi di cloro nell'ossicloruro di etilidene siano realmente congiunti a due diversi atomi di carbonia, come credono Baeyer, Wislicenus [2] e Lieben [3], suppongo però che nell'azione dell'acido cloridrico sull'aldeide si formi nel primo periodo del cloruro di etilidene, il quale poi si somma direttamente all'eccesso di aldeide, come fanno il cloruro di acetile, l'anidride acetica, l'etere ed altri composti in condizioni determinate.

I fatti narrati non rendono molto probabile che il composto ottenuto da Wurtz e Frapolli per l'azione del perbromuro di fosforo sull'aldeide, e da questi chimici considerato come il bromuro d'etilidene, sia un ossibromuro corrispondente all'ossicloruro di Lieben. Le analisi di tale composto riportate nella memoria di Wurtz e Frapolli [4], e la sua facile decomposizione con l'acqua tendono a confermare tale dubbio. Io spero di poter pubblicare tra breve i risultati di alcune esperienze che ho intrapreso per rischiarare questo argomento, e mi riserbo intanto di studiare l'azione dell'idrogeno nascente sull'ossicloruro di etilidene e sopra i due composti $C^4H^4Cl^6O$ e $C^4H^2Cl^4O$ che ho descritto nella presente memoria.

Queste esperienze sono state fatte al laboratorio dell'Università di Palermo.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, V. Supplementbard, S. 79.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, B. CXXVIII, S. 21.
(3) Ibidem, B. CXLVI, S 187.

Ricerche sull'aldeide biblorurata.

Nota di E. PATERNÒ.

(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, vol. V-1869).

Circa un anno addietro sottoponendo l'acetale biclorurato all'azione dell'acido solforico riuscii a preparare un corpo volatile a 88-90°, al quale l'analisi e la densità gassosa assegnarono la formola $C^2H^2Cl^2O$.

Questo composto attira l'umidità dell'aria, e si trasforma in un idrato che cristallizza in belle lamine; abbandonato per molto tempo a sè stesso, anche in tubi ermeticamente chiusi, diventa denso e si cambia in una sostanza bianca, amorfa, simile alla porcellana, la quale a sua volta scaldata verso 120° rigenera il prodotto primitivo; è solubile seza scomposizione nell'alcole e nell'etere; versato nell'acqua va prima al fondo, e poi si scioglie specialmente pel riscaldamento; insomma presenta la più completa analogia col clorale. Fondandomi su questa analogia e sul tatto che l'acetale, per l'azione dell'acido acetico, fornisce dell'aldeide, non esitai a considerare il nuovo composto come *l'aldeide biclorurata,* e come isomero del cloruro di cloroacetile ottenuto molto tempo prima da Wurtz; quest'ultimo infatti, oltre a differire per tutti i caratteri fisici dal composto da me ottenuto, si scompone con l'acqua e dà acido monocloroacetico.

Però a confermare questa supposizione era necessario dimostrare che il $C^2H^2Cl^2O$, derivato dal bicloroacetale, si trasforma pér ossidazione in un acido collo stesso numero dl atomi di cloro; cosa che non mi fu possibile di tare allora per mancanza di prodotto. Le esperienze seguenti servono in parte a colmare questa lacuna.

L'aldeide biclorurata si ossida difficilmente. Il suo vapore mischiato con aria, od anche con ossigeno puro, non si altera sensibilmente passando per un tubo contenente della spugna di platino riscaldata. Però quando si mischia l'aldeide biclorurata con alcune volte il proprio volume di acido nitrico fumante, e si scalda un poco, si stabilisce una reazione energica con abbondante sprigionamento di vapori rutilanti. Quando la reazione è calmata si svapora l'ec-

cesso di acido nitrico, e si distilla il residuo raccogliendo ciò che passa fra 190 e 200°. Rettificando questa porzione si ottiene dell'acido bicloroacetico puro, che bolle a 194°,5-195°, e che mi ha dato all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,302 di sostanza fornirono gr. 0,679 di AgCl.

Si ha quindi:

	Esperienza	Teoria
Cloro	55,61	55,02

L'acido bicloroacetico così ottenuto non cristallizza pel raffreddamento, e non mi è stato possibile averlo solido nemmeno ricorrendo al processo indicato da Maumené, cioè abbandonandolo per più giorni sotto una campana in presenza della potassa ed agitandolo fortemente di tempo in tempo. Una parte l'ho trasformato in etere etilico; a far ciò ho sciolto l'acido bicloroacetico in un eccesso di alcole a 90 per 100, e vi ho aggiunto acido solforico concentrato; allora il liquido divenne torbido e dopo pochi minuti si separò in due strati; aggiungendo acqua, raccogliendo l'olio pesante, che si depone, seccandolo e rettificandolo, si ha l'etere bicloroacetico puro, che bolle a 155°.

Prima di finire questa nota voglio dire alcune parole di un composto derivato dall'aldeide biclorurata e che può considerarsi come l'etere etilico in cui quattro atomi d'idrogeno sono sostituiti dal cloro e quattro dal bromo.

In una memoria precedente ho mostrato che per l'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata si ottiene un derivato $C^4H^4Cl^6O$, il quale per l'azione della potassa alcolica perde due molecole di acido cloridrico e si trasforma in un composto della formola $C^4H^2Cl^4O$, che bolle a 196°. Quest'ultimo trattato col bromo vi si combina con isviluppo di calore e si produce un derivato $C^4H^2Cl^4Br^4O$, che può ottenersi ben cristallizzata per successive soluzioni nell'etere e compressioni fra carta sugante. Il composto $C^4H^2Cl^4Br^4O$ si fonde verso 60° e scaldato ad una più alta temperatura si scompone mettendo del bromo in libertà. All'analisi ha fornito i risultati seguenti:

I. gr. 0,632 di sostanza diedero gr. 1.594 di un miscuglio di cloruro e bromuro di argento.

II. gr. 1,4915 di questo miscuglio diedero gr. 1,2965 di cloruro di argento.

Da questi numeri si ricava:

	Esperienza I.	Esperienza II		Teoria	
Cloro e bromo	78,8			87,5	
Cloro		26,8	87.8	26,9	87,5
Bromo		62,0		60,6	

Credo utile di rammentare a questo proposito che Malaguti, per l'azione del solfidrato potassico, riuscì a distaccare dall'etere perclorurato due molecole di cloro, producendo un composto C^4Cl^6O, volatile a 210°, che chiamò *chloroxéthose;* questo corpo si unisce direttamente col cloro ripristinando l'etere perclorurato, e si somma con due molecole di bromo. Come si vede in tutte queste reazioni vi ha completa analogia fra l'etere perclorurato e il $C^4H^4Cl^6O$, e quindi credo giustificato il nome di *etere seiclorurato*, per quest'ultimo composto. e quello di etere *tetraclorotetrabromurato* pel corpo che si forma da esso per la sottrazione di due molecole di acido cloridrico e per la successiva combinazione con due molecole di bromo.

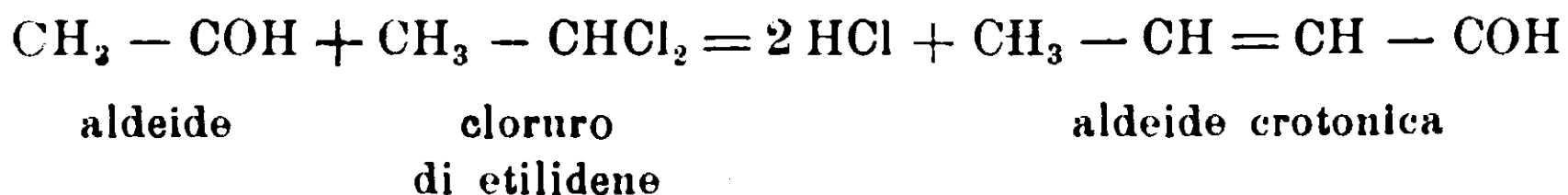
I due composti C^4Cl^6O e $C^4H^2Cl^4O$ possono considerarsi, il primo come l'ossido di vinile $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$ perclorurato, ed il secondo come l'ossido di vinile tetraclorurato.

Sintesi dell'aldeide crotonica

di E. PATERNÒ e D. AMATO.

(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, vol. VI, anno 1870).

Or sono pochi mesi uno di noi, in una memoria intorno all'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide blicorurato, espresse l'opinione che bisognava spiegare la formazione deil'ossicloruro di etilidene $C_4H_8Cl_2O$, ammettendo che nell'azione dell'acido cloridrico sull'aldeide si forma prima del cloruro di etilidene, il quale trovandosi in presenza di un eccesso di aldeide vi si somma molecola a molecola. A confermare ciò abbiamo riscaldato in tubi chiusi dell'aldeide con cloruro di etilidene. Ancora non abbiamo fatto uno studio completo dei prodotti che si sono formati, ma sembra che, oltre all'aldeide e al cloruro di etilidene inalterati, si ottenga deil'ossicloruro di etilidene e dell' *aldeide crotonica,* la quale è il prodotto principale. La sua formazione si spiega facilmente con l'equazione che segue:

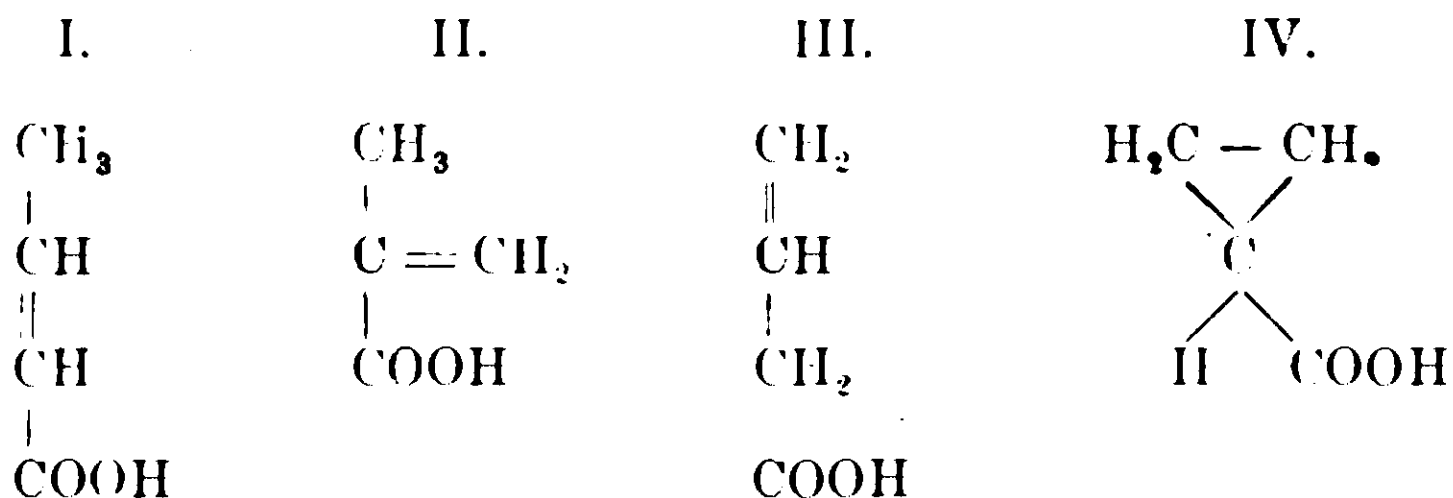
$$\underset{\text{aldeide}}{CH_3 - COH} + \underset{\text{cloruro di etilidene}}{CH_3 - CHCl_2} = 2\,HCl + \underset{\text{aldeide crotonica}}{CH_3 - CH = CH - COH}$$

La presenza deil'ossicloruro di etilidene potrebb'essere dovuta all'azione dell'acido cloridrico, che si forma in quest'ultima reazione, sull'aldeide inalterata.

Ancora non siamo riusciti a preparare per questa via l'aldeide crotonica allo stato puro, ma l'abbiamo soltanto ottenuto sotto forma di un olio di densità poco diversa di quell'acqua, di un odore irritantissimo e volatile sopra 90°. Questo prodotto esposto all'aria assorbe dell'ossigeno e si trasforma in un acido cristallizzato, solubile nell'acqua, che presenta il punto di fusione e tutte le altre proprietà che caratterizzano l'acido crotonico ottenuto da Will e Koerner [1] per mezzo del cianuro di allile, preparato dal mironato potassico; il

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie.

quale secondo Claus [1], è identico a quello che si ottiene partendo dal cianuro di allile artificiale. Noi eravamo occupati a studiare meglio l'aldeide crotonica ed i suoi derivati quando ci pervenne una memoria di Kekulé sullo stesso argomento [2]; la qual cosa ci ha spinto a pubblicare i risultati che avevamo ottenuto così incompleti come sono. In questo importantissimo lavoro il Kekulé dimostra che il composto C_4H_6O, ottenuto dieci anni avanti dal prof. Lieben per per l'azione delle affinità deboli sull'aldeide, non è altra cosa che l'aldeide crotonica. In vero non possiamo astenerci dall'accennare anche noi avevamo sospettato la stessa cosa sin dal principio delle nostre ricerche, e che lo stesso Lieben, già da molto tempo non considerava più questo corpo come $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right(O$, ma era convinto che esso era un prodotto di condensazione per mezzo delle affinità del carbonio. Ciò naturalmente non poteva prevedersi al tempo in cui Lieben pubblicò il suo lavoro [3].

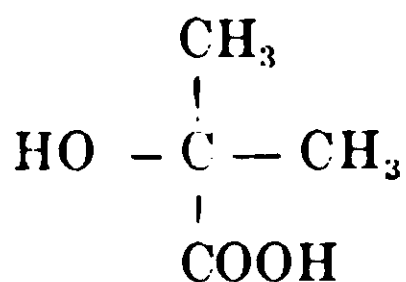
Le formole possibili per esprimere la costituzione dell'acido crotonico sono quattro:

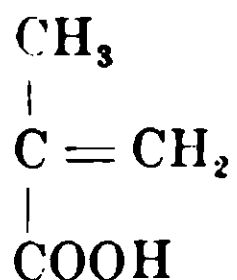
I.	II.	III.	IV.
CH_3	CH_3	CH_2	$H_2C - CH_2$
|	|	‖	\\ /
CH	$C = CH_2$	CH	C
‖	|	|	/ \\
CH	$COOH$	CH_2	H $COOH$
|			
$COOH$		$COOH$	

Nella formola I e nella II è contenuto un metile. Nella formola IV tre atomi di carbonio formano *catena chiusa,* in modo che nessun atomo di carbonio è legato con altro carbonio per più di una affinità.

Con molta probabilità la formola I è quella dell'acido crotonico ottenuto da noi e da Kekulé, il quale dall'altra parte è forte identico a quello preparato da Will e Koerner e da Claus.

(1) Ibid., B. CXXXI, S. 58, 1864.
(2) Berichte der deutschen Gesellschaft zu Berlin, B. II S. 365. Luglio 1869.
(3) Sitzungsb. der Kais. Akademie der Wissenschaften zu Wienn. B. XLI, S. 656.

La formula II rappresenta l'acido metacrilico ottenuto nel 1865 da Frankland e Duppa ([1]), trattando il dimetossalato di etile col tricloruro di fosforo e saponificando l'etere metacrilico che ne deriva. Infatti dopo le ricerche di Markownikoff ([2]), non resta più dubbio che all'acido dimetossalico abbia la costituzione espressa dalla formola seguente:

$$
\begin{array}{c}
\quad CH_3 \\
\quad | \\
HO - C - CH_3 \\
\quad | \\
\quad COOH
\end{array}
$$

Ora eliminando l'ossidrile alcolico di questo acido allo stato di acqua l'altro atomo d'idrogeno sarà fornito da uno dei due metili, mentre un metile resterà inalterato, quindi l'acido che si forma deve essere:

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
C = CH_2 \\
| \\
COOH
\end{array}
$$

che è la formula superiormente data.

La formula III rappresenta secondo Kekulé l'acido crotonico ottenuto recentemente da Stacewicz ([3]) trattando con l'argento un miscuglio di acido cloroacetico e di cloroacetene.

In quanto all'acido estratto da Schlippe dal *craton tiglium* pare che sia considerato dal Kekulé come identico a quello di Stacewicz. Però noi fondandoci sulla legge molto probabile che, *per l'azione della potassa negli acidi della serie acrilica si distaccano i due atomi di carbonio congiunti per due affinità* ([4]), siamo condotti ad un risultato diverso: infatti se l'acido di Stacewig ha la formola III dovrebbe dare per l'azione della potassa del propionato e del formiato mentre quello di Schlippe dà acetato solamente.

Noi ci proponiamo di fare uno studio più esatto della reazione sopracennata e di estenderla agli altri termini della serie grassa ed

([1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. B. CXXXVI, S. 1.
([2]) Ibidem, B. CXLVI, f. 339, 1868.
([3]) Zeitschrift für Chemie, Nene Folge, B. V, S. 321. Giugno 1869.
([4]) Vedi la memoria che segue.

alla serie aromatica, facendo osservare sin da ora che, nel caso in cui è generale, può servire a fare la sintesi tanto degli acidi naturali della serie acrilica quanto dei loro isomeri, e che, a cagion di esempio, si otterrebbero due composti diversi facendo agire il cloruro di etilidene sull'aldeide propilica o pure facendo agire il cloruro dt propilidene sull'aldeide acetica.

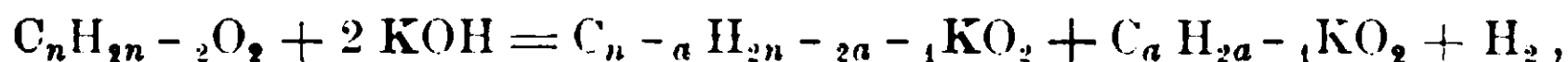
Considerazioni sopra gli acidi della serie acrilica.

Nota di E. PATERNÒ.

(Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo. Vol. VI, an. 1870).

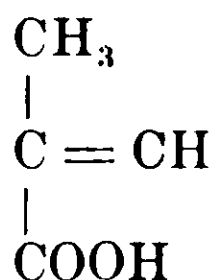
1. — Scomposizione degli acidi della serie acrilica coa la potassa.

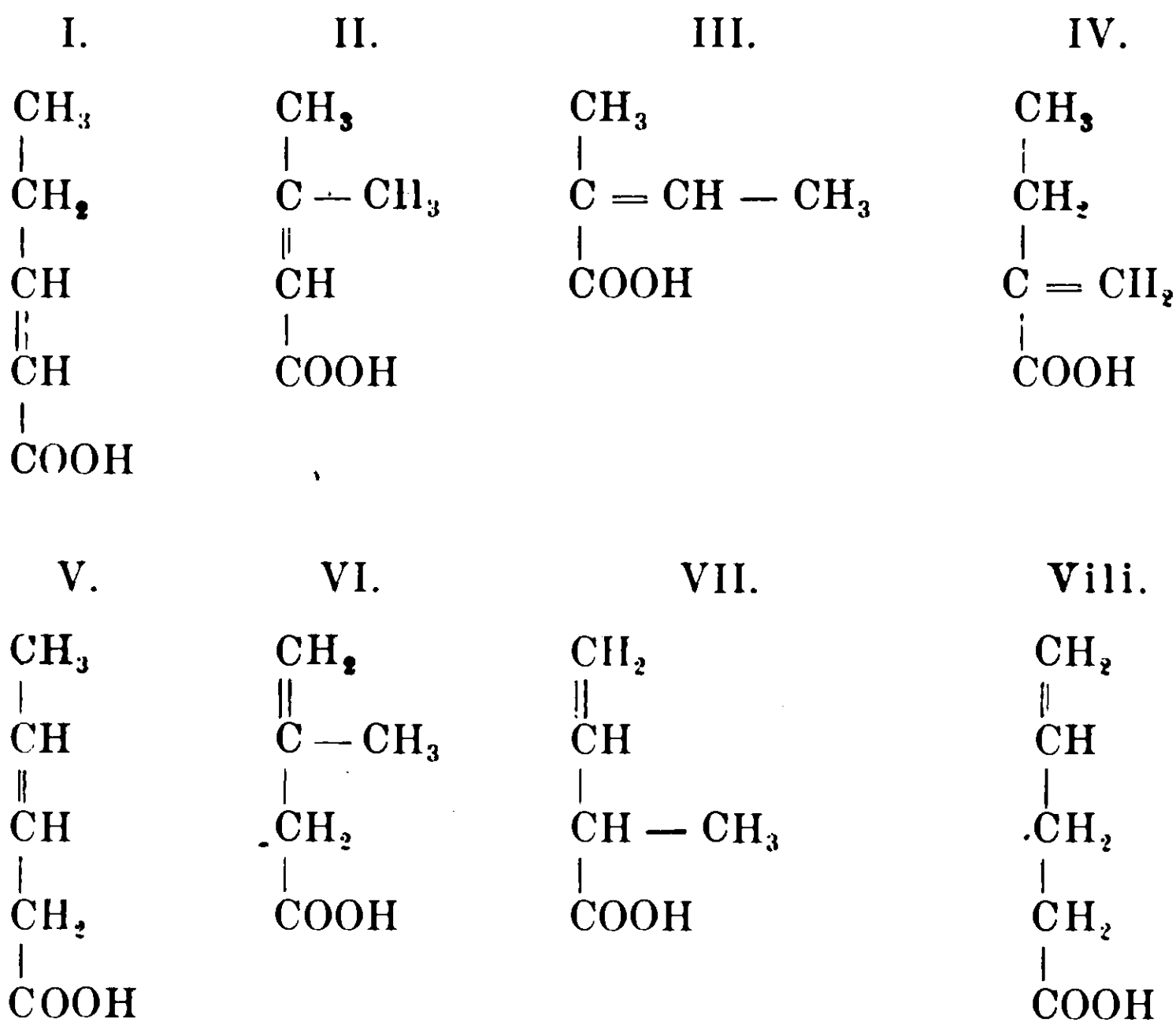
Quando si fa agire la potassa sopra un acido della serie $C_nH_{2n-2}O_2$, si sviluppa idrogeno, e si formano i sali potassici di due acidi della serie grassa per le seguenti equazione;

$$C_nH_{2n-2}O_2 + 2\,KOH = C_{n-a}H_{2n-2a-1}KO_2 + C_aH_{2a-1}KO_2 + H_2,$$

Nella nota che precede intorno alla sintesi dell'aldeide crotonica, si trova annunziata la supposizione che, *la molecola degli acidi della serie acrilica si spezzi per l'azione della potassa, dove si hanno i due atomi di carbonio congiunti per due affinità* [1]. Questa legge è fondata sui seguenti fatti:

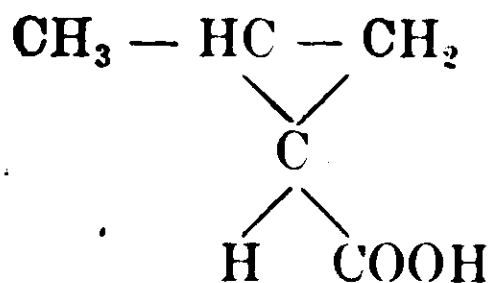
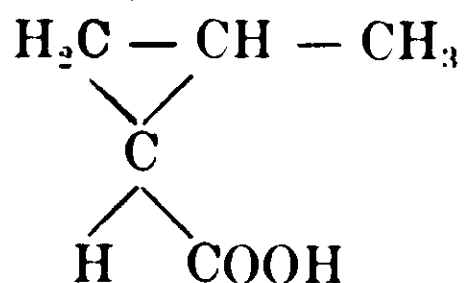
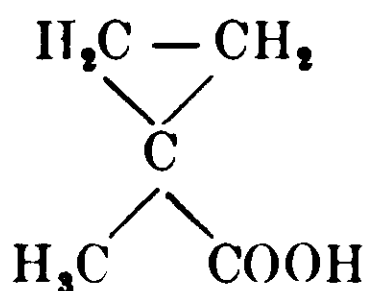
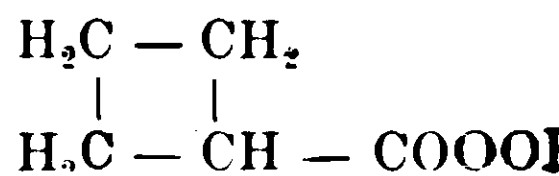
[1] Debus nella sua memoria « On the costitution of some carboncompounds (Journal of the chemical society, July 1866, pag. 281), accenna ad una legge di scomposizione degli acidi di questa serie per l'azione della potassa; ma è del tutto contraria a quella da me supposta.

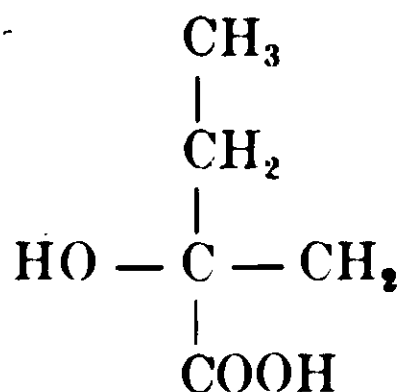
1° L'acido metacrilico ha la struttura:

CH_3
|
C = CH
|
COOH

e si compone nei sali di un acido tricarbonico (propionico) e di un acido monocarbonico ([2]).

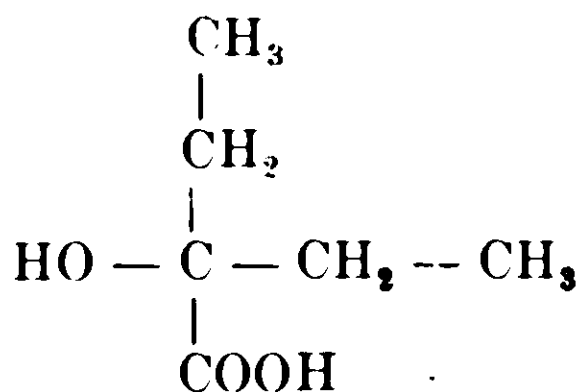
2° L'acido metilcrotonico si scompone in priopionato ed in acetato ([1]). Ora per esprimere la costituzione di un acido della formola $C_5H_8O_2$ sono possibili le seguenti dodici formole, considerando solamente il caso in cui tutti gli atomi di carbonio siano quadrivalenti ... e... saturi:

([1]) Ho detto di un acido monocarbonico in generale perchè sembra che in questa serie possano esistere degli acidi capaci di dare acido formico come l'acrilico e l'atropico, e di quelli che danno invece, come nel caso del metacrilico, acido carbonico. Ciò dipende da una differenza nella costituzione o da condizioni speciali dell'esperienza? Ecco una interrogazione alla quale non si può rispondere senza aver fatto prima uno studio più completo di questo acido.

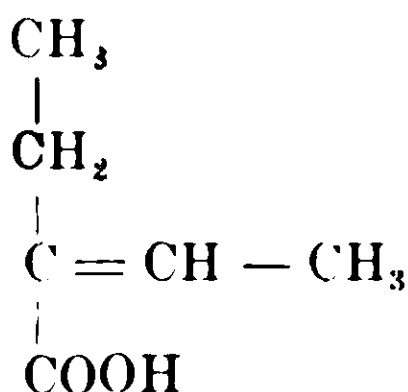
([2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXXVI, II.

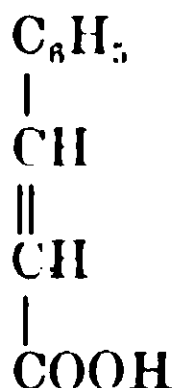
$$
\begin{array}{cccc}
\text{IX.} & \text{X.} & \text{XI.} & \text{XII.} \\
\begin{array}{c} CH_3 - HC - CH_2 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ H \quad COOH \end{array} &
\begin{array}{c} H_2C - CH - CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ H \quad COOH \end{array} &
\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ H_3C \quad COOH \end{array} &
\begin{array}{l} H_2C - CH_2 \\ \;\;| \qquad | \\ H_2C - CH - COOH \end{array}
\end{array}
$$

Ma l'acido metilcrotonico si forma, per eliminazione di una molecola di acqua, dall'acido etometóssalico, il quale è evidentemente:

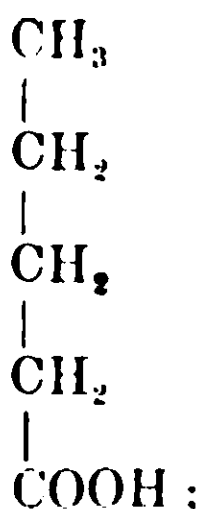
$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HO - C - CH_3 \\ | \\ COOH
\end{array}
$$

quindi per rappresentare la sua costituzione bisogna scegliere tra le formole III, e IV e XI. Ammettendo come più probabile la prima di queste formole che è la stessa proposta di Franklaod e Duppa, ne segue che pure in questo caso la molecola si spezza dove si hanno i due atomi di carbonio congiunti per due affinità.

3° L'acido dietossalico ha la costituzione seguente:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HO - C - CH_2 - CH_3 \\ | \\ COOH
\end{array}
$$

e perciò l'acido etilcrotonico è secondo tutte le probabilità:

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C = CH - CH_3 \\ | \\ COOH
\end{array}
$$

Ed anche qui si ha una conferma all'ipotesi sopra cennata, poichè l'acido etilcrotonico, per l'azione della potassa, si trasforma in butirato ed acetato.

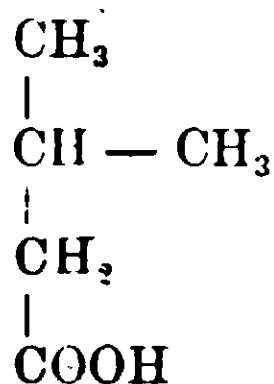
4° Un altro esempio si può trarre in fine dell'acido cinnamico. Erlenmeyer nel 1866 ([1]) discutendo tutte le formole possibili per rappresentare la costituzione dell'acido cinnamico, si fermò alla seguente come la più probabile.

Questa formola fu poi confermata dalle esperienze di Glaser ([2]) ed è ora generalmente adottata. Essa conferma la legge da me supposta, giacchè l'acido cinnamico, come ha mostrato Chiozza, si scinde in benzoato ed acetato.

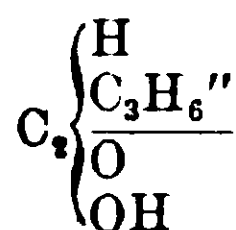
Dagli acidi naturali non si può trarre alcun esempio che valga a confermare la legge di cui mi sono occupato, essendo la loro costituzione sconosciuta; al contrario della questa legge, ove fosse confermata, potrebbe servire ad indagare tale costituzione. Così, a cagion di esempio, per l'acido angelico, che si scompone in propionato ed acetato si dovrebbe scegliere fra le formole I, II e V. Quale fra queste sia la vera formola che rappresenta la struttura dell'acido angelico, può rintracciarsi con l'aiuto di altre trasformazioni; se la sua formula è la I o la II fissando due atomi d'idrogeno dovrebbe fornire l'acido valerico normale o propilacetico ([3]):

([1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLVII, 78. Glaser nella sua prima memoria sui derivati dell'acido cinnamico aveva proposto una formola diversa contenente un atomo di carbonio con due lacune.

([2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVI. 262.

([3]) È noto che Jaffè non riuscì a trasformare l'acido angelico in un acido della composizione del valerico.

mentre che la sua formola è la V dovrebbe fornire acido isopropilacetico:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH - CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Frankland e Duppa rappresentano l'acido angelico colla formola;

$$C_2\begin{cases} H \\ \underline{C_3H_6''} \\ O \\ OH \end{cases}$$

che è una formola più generale alla quale possano ridursi tanto la I che la II.

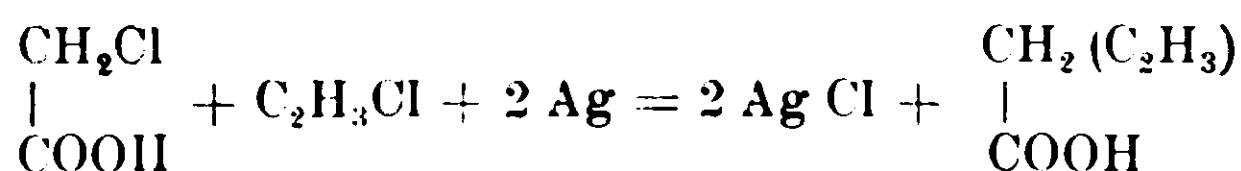
2. — Costituzione degli acidi crotonici isomeri.

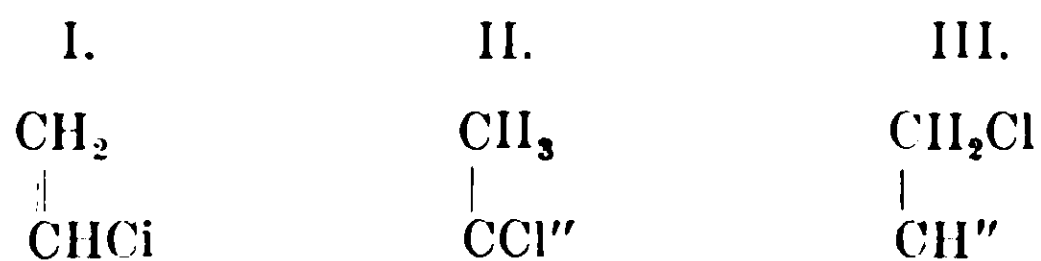
In quel che precede si sono sempre considerati gli atomi di carbonio quadrivalenti e saturi, e si è ammesso che nei composti della serie acrilitica vi siano due atomi di carbonio congiunti fra loro per due affinità. Però tutti sanno che sono conosciuti dei casi in cui si è forzati ad ammettere l'esistenza del carbonio bivalente o non completamente saturo [1]: gli esempj più chiari ne sono l'ossido di carbonio e tutta la serie dei formonitrili recentemente scoperti e studiati da Gautier e da Hofmann.

E' pure conosciuto qualche caso d'isomeria che si spicga supponendo che in uno dei due composti due atomi di carbonio siano congiunti per due affinità, mentre che nell'altro l'unione ha luogo per una affinità solamente ed uno degli atomi di carbonio funziona da bivalente. In queste relazioni si trovano forse l'etilene clorurato ed il così detto cloroacetene di Harnitz-Harnisky. Queste considera-

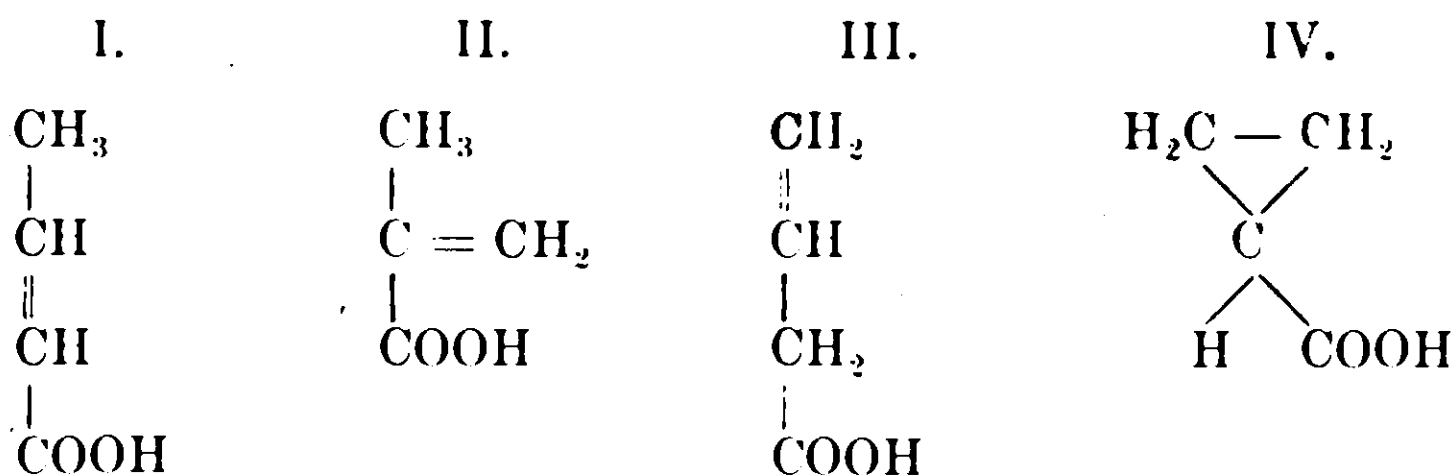
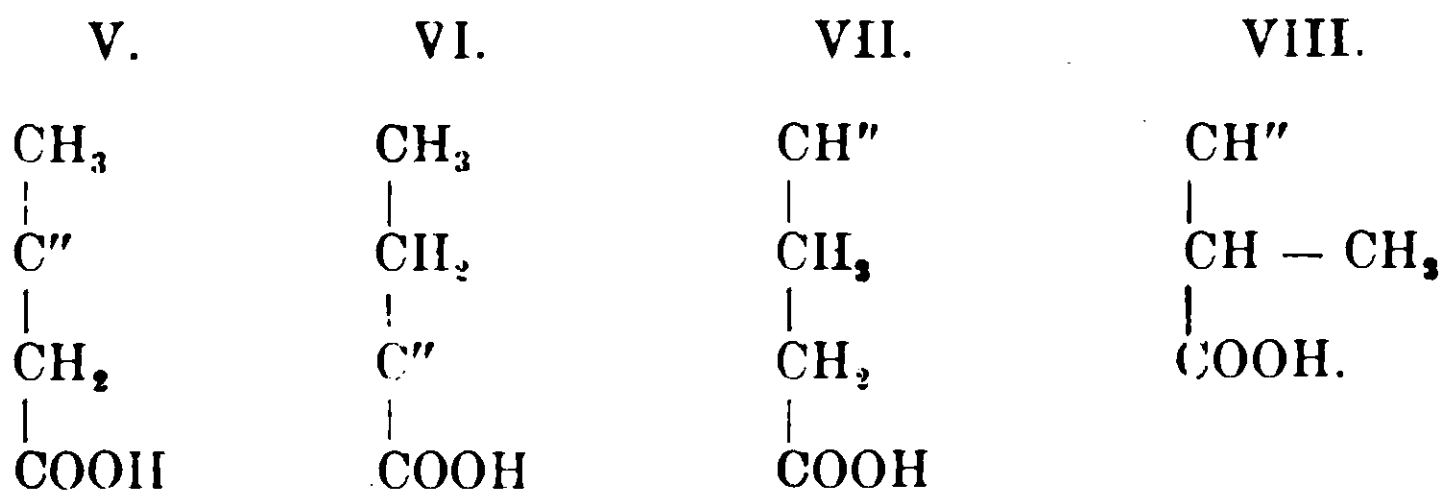
[1] Le espressioni carbonio brivaleute o carbonio non completamente saturo sono prese indistintamente l'una per l'altra. Inoltre non è considerata la possibilità dell'esistenza di composti contenenti due atomi di carbonio congiunti fra loro per una affinità, ed aventi ciascuno una affiuità ancora libera.

zioni mi portano ad ammettere nell'acido crotonico recentemente preparato da Stacewicz (1) un atomo di carbonio bivalente. Infatti Stacewicz ha scoperto che trattando con l'argento un miscuglio di acido monocloroacetico e di cloroacetene si forma un acido della composizione del crotonico:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + C_2H_3Cl + 2\,Ag = 2\,Ag\,Cl + \begin{matrix} CH_2(C_2H_3) \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Ora per rappresentare la costituzione di un composto C_2H_3Cl non sono possibili che le seguenti tre formole (ammettendo, come è indubitato, che le quattro affinità dell'atomo del carbonio siano equivalenti):

$$\begin{matrix} \text{I.} & & \text{II.} & & \text{III.} \\ CH_2 & & CH_3 & & CH_2Cl \\ \| & & | & & | \\ CHCl & & CCl'' & & CH'' \end{matrix}$$

La formula I è quella del cloruro di vinile, cosicchè per il cloroacetene bisogna sciegliere fra le altre due. Ora, il cloroacetene si forma per l'azione dell'ossicloruro di carbonio sull'aldeide, ed è molto probabile che il metile dell'aldeide resti inalterato, talchè la sua costituzione sarebbe quella rappresentata dalla formula II. Ciò posto per quale ragione non ammettere che nella reazione precedente il gruppo C_2H_3 contenente un carbonio bivalente si trasporti tal quale e vada a sostituire il cloro nell'acido monocloroacetico?

In ogni modo, considerando anche il caso del carbonio brivalente, avremo le seguenti formole per rappresentare la costituzione di un acido $C_4H_6O_2$:

$$\begin{matrix} \text{I.} & & \text{II.} & & \text{III.} & & \text{IV.} \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_2 & & H_2C - CH_2 \\ | & & | & & \| & & \diagdown\;\diagup \\ CH & & C = CH_2 & & CH & & C \\ \| & & | & & | & & \diagup\;\diagdown \\ CH & & COOH & & CH_2 & & H \quad COOH \\ | & & & & | & & \\ COOH & & & & COOH & & \end{matrix}$$

(1) Zeitschr. für Chemie, N. F. V. 321, giugno 1869.

L'acido di Stacewicz sarebbe rappresentato della formola V, la quale è confermata dal fatto che quest'acido per l'azione della potassa fornisce dell'acetato; ammettendo questa formola svanisce inoltre la ragione che nella memoria precedente mi aveva fatto supporre che quest'acido non poteva essere identico a quello di Schlippe. Kekulé rappresenta l'acido di Stacewicz colla formola III, la quale non interpreta nè la relazione in cui si forma, nè il suo modo di scomposizione con la potassa.

Relativamente all'acido crotonico solido a me sembra che la sua costituzione non sia affatto conosciuta; nè che sia dimostrato con tutto il rigore necessario che gli acidi prodotti per le diverse vie siano identici. L'acido crotonico solido è stato ottenuto;

1° Da Will e Koerner col cianuro di allile preparato col mironato potassico;

2° Da Claus col cianuro di allile artificiale;

3. Da Geuther trattando con l'idrogeno nascente l'acido monoclorocrotonico fusibile a 94°; quest'ultimo si produce per l'azione del percloruro di fosforo sull'acido etildiacetico;

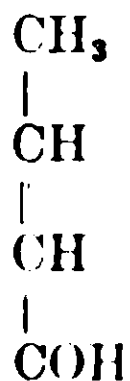
4° da Wislicenus per la distillazione secca dell'acido biossibutirico;

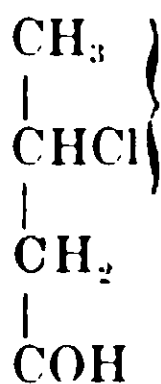
5° Finalmente da me insieme ad Amato, e da Kekulé ossidando l'aldeide crotonica (acraldeide).

Considerando, sino a che non sia provato il contrario, che l'acido crotonico prodotto per queste diverse vie sia lo stesso mi sforzerò di stabilire una formola razionale che si accordi con tutti i fatti conosciuti.

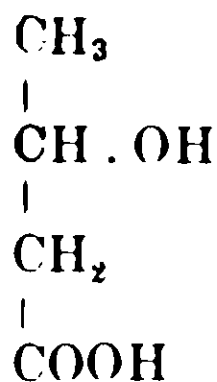
La formazione dell'aldeide crotonica riscaldando insieme cloruro di etilidene ed aldeide può spiegarsi in due differenti modi. Supponiamo in primo luogo che i due atomi di cloro del cloruro di etilidene eliminandosi allo stato di acido cloridrico prendano due atomi

d'idrogeno dal metile dell'aldeide; allora si ha per l'aldeide crotonica la formola:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COH \end{array}$$

e l'acido crotonico che ne deriva avrebbe la costituzione espressa dalla formola I. Però possiamo anche supporre che prima si formi, eliminandosi una sola molecola di acido cloridrico. un composto della composizione dell'aldeide clorobutirica:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{array}$$

e che poi questa perda un'altra molecola di acido cloridrico nel senso indicato dalla parentesi. In questo caso la formola dell'acido crotonico sarebbe la III.

Alle medesime due formole si perviene considerando la formazione dell'acido crotonico per mezzo dell'acido β ossibutirico. Infatti quest'ultimo ha la seguente costituzione [1].

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Eliminando l'ossidrile alcoolico di questo acido allo stato di acqua, secondo che si prende l'idrogeno dall'uno o dall'altro dei due

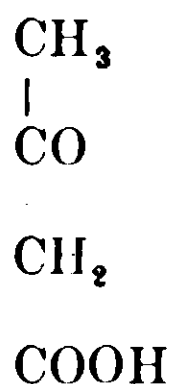
(1) Wislicenus. Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLIX. 205. 1869.

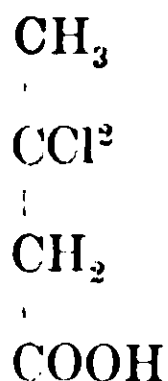
atomi di carbonio collegati a quello a cui l'ossidrile è congiunto, si ottiene una delle formole:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

che sono la III e la I.

L'acido etildiacetico di Geuther [1] è un *acido acetonico* della seguente costituzione:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$$

E si concepisce facilmente che da esso per l'azione del percloruro di fosforo possa ottenersi un acido clorurato:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

della composizione del biclorobutirico; il quale perdendo una molecola di acido cloridrico può dare origine a due acidi monoclorocrotonici diversi corrispondenti alle formole:

(1) Zeitschrift für Chemie. N. F. II, 6, 1868.

che ridotti con l'idrogeno forniscono il primo l'acido crotonico della formola III, l'altro quello della formola I. È infatti noto che Geuther ha mostrato che trattando l'acido etildiacetico col pereioruro di fosforo si ottengono due acidi clorocrotonlci isomeri, dai quali possono essere derivati due acidi crotonici uno solido e l'altro liquido ([1]).

Da queste considerazioni si deduce che, per l'acido crotonico solido ottenuto da Geuther, da Wislicenus e da me insieme ad Amato, bisogna scegliere fra le formole I e III. Se consideriamo, cosa del resto molto probabile, l'acido crotonico prodotto dal cianuro di allile, come identico a quello preparato con gli altri metodi, siamo condotti ad assegnare all'acido crotonico solido la seconda di queste formole. Infatti tutti i chimici, di accordo con Frankland, danno la seguente formola all'ioduro di allile ([2]).

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2I \end{array}$$

dalla quale derivano per il cianuro di allile e per l'acido crotonico le formole:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\,Az \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

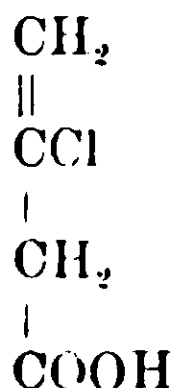
([1]) Zeitschrift für Chemie, N. F. V, 276. Maggio 1869.

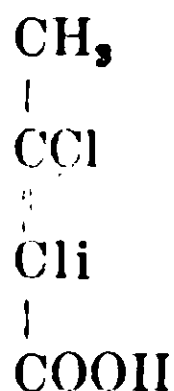
([2]) Il Kelbe ha recentemente proposto per l'alcole allilico la formula: $\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH \\ H \end{array}\right\rangle COH$ (Annalen der Chemie und Pharmacie, CL, 339), e quindi ne verrebbe per l'ioduro di allile la formola: $\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH \\ H \end{array}\right\rangle Cl$.

Però i ragionamenti di questo chimico sono fondati sul fatto riconosciuto falso (Tollens, Zeitschrift für Chemie, V. 174. Aprile 1869) della trasformazione dell'alcole allilico in alcole pseudo propilico, per l'azione dell'idrogeno nascente.

Dai ragionamenti che precedono si deduce perciò che nel caso in cui l'acido crotonico solido ottenuto coi diversi metodi sopra indicati sia sempre lo stesso prodotto, deve avere la costituzione rappresentata dalla formola III. — Ammesso ciò si deduce inoltre:

1. Che l'acido monoclorocrotonico fusibile a 94° è:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

2. Che l'acido monoclorocrotonico fusibile a 59°,5 ha la seguente costituzione:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

3. Che all'acido crotonico liquido preparato da Geuther compete compete la formola I assegnata dal Kekulé (1) all'acido crotonico solido. Quest'acido è probabilmente identico a quello di Schlippe: ma è certamente diverso da quello di Stacewicz. Infatti quest'ultimo bolle a 127°, mentre quello di Geuther bolle a 171°,9 (2).

Insomma possiamo considerare come provata l'esistenza di quattro acidi della formola $C_4H_6O_2$, che sono:

1. Il metacrilico, la costituzione del quale è espressa dalla formola II. Per l'azione della potassa si scompone in propionato ed in carbonato.

2. L'acido crotonico liquido di Stacewicz, che bolle a 127° ed al quale ho assegnato la formola V. — Trattato con la potassa fornisce acetato solamente.

3. L'acido crotonico di Geuther ancora liquido — a 15° e volatile a 171°,9, e la sua costituzione è espressa dalla formola I.

(1) Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin. II. 365.
(2) Zeitschrift für Chemie. V, 276.

4. L'acido crotonico solido che si fonde a 72° e bolle 187°,4.

In quanto all'acido estratto da Schlippe dal croton tiglium, esso è probabilmente identico a quello di Geuther liquido. Però non è impossibile, poichè fornisce per l'azione della potassa dell'acetato, come quello di Stacewicz, che sia identico a quest'ultimo. Naturalmente bisogna supporre in questo caso che nella formazione dell'acido di Stacewicz avvenga una trasposizione molecolare, cosa che bisogna sempre rifuggire di ammettere ne' ragionamenti teoretici, quando non è una legittima deduzione di esperienze dirette.

Esperienze crioscopiche con gli acetilderivati degli eteri tartrici.

Nota di E. PATERNO' e C. MANUELLI.

(Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. VI, 1897).

È noto che la determinazione del peso molecolare dei composti racemici ha presentato delle grandi difficoltà, e che anzi col metodo crioscopico i composti racemici danno lo stesso peso molecolare dei loro componenti, evidentemente perchè in soluzione essi si disassociano con la maggior facilità, come hanno provato del resto Berthelot e Iungfleisch calorimetricamente [1].

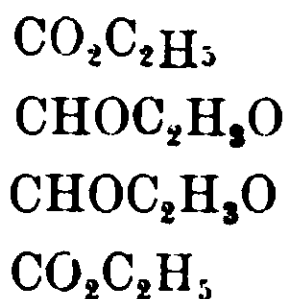
Rammenteremo che Raoult [2] ha trovato che le soluzioni acquose dell'acido tartrico destrogiro e del suo sale sodico-ammonico, producono lo stesso abbassamento molecolare dell'acido racemico e del corrispondente sale. R. Anschütz [3] ha similmente provato, operando col metodo di Raoult in soluzione acetica, che l'etere dimetilico dell'acido diacetiltartrico destrogiro ha lo stesso peso molecolare del composto racemico corrispondente.

Non potendo questi fatti trovare altra spiegazione se non quella che i composti racemici nella loro soluzione si scindono completamente nei loro costituenti di potere rotatorio opposto, ci è venuto il

(1) Compts Rendus, t. LXXVIII.
(2) Zeitschrift für Phys. Chemie, t. I, p. 186.
(3) Annalen, t. CXLVII, p. 111.

pensiero di studiare crioscopicamente i derivati racemici, adoperando come solvente lo stesso composto nella sua forma destrogira o levogira. Avevamo in principio scelto per le nostre esperienoe l'etilsantoniato etilico $C_{14}H_{18}(OC_2H_5)(CO\,OC_2H_5)$ che è stato preparato da A. Andreocci [1], nelle sue forme racemica fusibile a 54°, e destro e levogira fusibili a 32°; ma adoperando come solvente la forma destrogira, di cui potevamo disporre di certa quantità, ci è stato impossibile condurre il nostro lavoro a buon fine, perchè la sostanza presenta in tal grado il fenomeno della sorfusione da rendere impossibile ogni determinazione crioscopica.

Abbiamo allora ricorso ai derivati biacetiiitici dell'etere etiltartrico:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ CHOC_2H_3O \\ CHOC_2H_3O \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

che si presentano assai bene allo scopo, e dei quali il destro ed il levogiro hanno il punto di fusione a 67°, il racemo invece fonde a 50°,5.

Naturalmente non era necessario al nostro scopo preparare tanto il destro che il levoderivato, essendo sufficiente avere uno dei due per adoperarlo quale solvente ed il derivato racemico per esaminare il comportamento in esso. Abbiamo preferito il derivato dell'acido tartrico comune per la sua più facile preparazione.

L'etere biacetildestrotartrico fu ottenuto per l'azione del cloruro di acetile in eccesso sul destrotartrato bietilico. Non è necessario di operare in tubi chiusi come dicono Perkin [2] e Wislicenus [3] ma nasta riscaldare per 3 ore in un apparecchio a ricadere. Raffreddato il prodotlo della reazione si diluisce con molto alcool, poi si precipita con acqua, si raccoglie il prodotto che si separa in sottili aghi, e si ha puro cristallizzandolo dall'alcool diluito. L'etere racemico fu preparato seguendo le tudicaziozi di Anschütz e Pictet [4], për la pre-

(1) Gazz. chim. t. XXV, I, 452.
(2) Annalen, Suppl. V, 282.
(3) Annalen, 129, 187.
(4) Berichte, 18, 1176.

parazione del derivato destrogiro, e purificato per distillazione nel vuoto fu trasformato come il precedente nel derivato biacetilico. Ottenuti così i due composti, abbiamo prima di tutto determinato la costante dell'abbassamento molecolzre nell'etere diacetitdestrotartrieo, e poi abbiamo esaminato il comportomento in esso del derivato raracemico, ed abbiamo ottenuto dei risultati che conducono pel derivate racemico ad una formola doppia. Credevamo quindi di aver risoluto il problema, se non che ad esperienze finite ci siamo accorti che la conseguenza era prematura.

Ed invero nelle condizioni in cui abbiamo operato, sia che il composto racemico resti intatto, sia hhe si scinda nei 'suoi componenti, i risultati sperimentali debbono essere gli stessi. o meglio differire così poco da rientrare nei limiti degli errori di osservazione. Supponiamo infatti che la molecola del composto racemico resti inalterata, allora l'abbassamento termomelrico dovrà essere, rispetto alia concentrazione, metà di quello che sarebbe se si scindesse in due molecole di potere rotatorio opposto; ma dall'altro lato se questa scissione avviene, la molecola destrogira andrà ad aumentare il solvente, senza per altro modificare sensibilmente la proporzione, e si avrà l'abbbassamento prodotto dall'altra molecola, cioè da un peso metà di sostanza, e quindi le cose apparentemente si passeranno dallo stesso modo, cioè come se si trattasse di una sostanza a peso moleeolare doppio.

Le nostre esperienze adunque anzichè risolvere, come ci eravamo in principio illusi, lasciano il problema nello stesso stato di prima. Il tatto però che i composti racemici hanno un punto di fusione sempre ben determinato e spesso più elevato dei loro componenti, è prova che i composti racemici non solo allo stato di fusione e senza essere diluiti in un liquido o in un gaz [1] hanno la molecola complessa, perchè ove così non fosse, avverata la fusione, il racemato dovrebbe comportarsi come un miscuglio ed il suo punto di fusione e snlidificazione dovrebbe essere molto al di sotto di quello dei suoi componenti.

Premesso ciò, crediamo sempre utile riferire le esperienze com-

[1] Bennert (Berichte XVIII, p, 1399) trovò che la densitè di vapore del racemato bietilico nel vapore di benzoato di amile, è semplice.

piute le quali se non altro rappresentano lo studio sommario di un nuovo solvente.

I· Esperienze adoperande l'etere bietilbiecetildestrotartrico quale solvente.

Toluol.

Punto di congelamento del sonvente 65°,95.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
1	0,462	0,55	1,190	109,48
2	1.330	1,60	1,300	119,60
3	2,797	3,20	1,176	108,19
4	4,993	5,55	1,111	102,21
5	5,925	6,79	1,146	105,43
6	6,911	7,27	1,051	96,69
7	8,528	8,57	1,007	82,64
8	11,335	9.80	0,872	80,22
9	16,338	15,38	0,944	86,32

Paraxilene

Punto di congelamento del solvente 65°,90.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecslare
10	0,407	0,62	1,523	161,12
11	0,793	1,00	1,226	146,78
12	1,320	1,44	1,083	114,00
13	2,149	2,40	1,116	122,96
14	2,562	3,78	1,061	112,36
15	3,253	5,44	1,041	109.18
16	6.407	6,50	1,014	107,48

Naftalina

Punto di congelamento del solvente 60°,01.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
17	0,381	0,38	0,997	127,51
18	1,801	1,78	0,993	127,10
19	2,692	2,65	0,985	126,08
20	3,949	3,87	0,980	125,40
21	6,533	5,76	0.881	112,76

Nitrobenzina

Punto di congelamento del solvente 65°,95.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbacsam.	abbassam. molecolare
22	0,376	0,54	1,461	179,60
23	0.956	1.10	1.150	141,45
24	1,937	2,21	1,139	140,09
25	2,831	2,96	1,045	128,53
26	4,439	4,61	1,038	127,07
27	6,520	6,34	0,972	119,55
28	7,358	6,90	0,915	112,54
29	8,400	7,99	0,905	111,71
30	10,068	9,50	0,943	115,98
31	12.500	10,34	0,827	101,72
32	13,181	11,85	0,823	101,22
33	14,077	12,13	0,862	106,02
34	16,446	13.55	0,823	101,22

Ossalato etilico

Punto di congelamento del solvente 65°,97.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
35	0.405	0,44	1,086	158,55
36	0.968	1,00	1,032	151,67
37	1,927	1.78	0,923	134,75
38	3,413	2,94	0.853	124,59
39	5,503	4,70	0,854	124,66
40	6,307	4,02	0,795	116,07

Etere bistilico dell'acido acetil malico

Punto di congelamento del solvente 66°,54.

N. d'ord.	concentr.	abbass termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
41	0,508	0,38	0,753	174.69
42	1.643	1.01	0.614	144,44
43	2,776	1,74	0,625	145,00
44	4,031	2,35	0.582	144,95
45	5,204	2,89	0,555	123,76
46	6,295	3,56	0,565	131,08
47	7.168	3.90	0,544	126,84
48	8.012	4.56	0,569	132,08

Per dedurre da questi dati la costante d'abbassamento molecolare nell'etere biacetilbietiltartrico, bisogna prima di tutto considerare che le esperienze con toluene e con lo xilene sono poco attendebili trattandosi di sostanze il cui punto di ebollizione è assai vicino a quello di fusione del solvente. Per le altre sostanze si ha:

Naftalina = media delle esp. n. 17 a 20 . . .	126,5
Nitrobenzina — media delle esp. 23 a 26 . . .	134,5
Ossalato etilico — media delle esp. 36 a 38 . . .	137,0
Etere bietilacetilmalico = media delle esp. 42 a 48	134,7
Media generale	133,2

II, Esperienze col derivato racemico.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
49	1,611	0,47	0,291	85,22
50	2,791	0,70	0,250	71,53
51	3,684	0,92	0,249	72,21
52	5,605	1,27	0,241	68,92
53	6,803	1,62	0,225	67,21
54	7,517	1,72	0,229	65,49
55	9,040	2,07	0,217	62,06
56	14,754	2,99	0,202	57,72
57	15,107	31,7	0,209	59,77

III. Comportamento in altri solventi.

Etere bietilico dell'acido diacetil-racemico in benzina.

Punto di congelamento del solvente 5°,68.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
58	2 225	0,40	0,179	50,194
59	3,557	0,64	0.179	50.194
60	3.902	0.715	0,183	52,338
61	6,427	1,17	1.182	52,052
62	15,318	2,72	0,180	51,480

L'abbassamento molecolare venne calcolato prendendo pel peso molecolare il valore 286 corrispondente alla molecola semplice.

Etere bietilico dell'acido diacetil-destro-tartrico in benzina

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
63	1,713	0,54	0,199	56,91
64	2,918	0.56	0.191	54.62
65	4,577	0 74	0,161	46,04

Determinazione del fluoro nelle sostanze organiche;

di E. PATERNÒ.

(Rendiconti della Società Chimica di Roma, t. I, p. 41 - 1903).

Il prof. Paternò a grandi tratti fa la storia delle sostanze organiche fluorate; accenna che Schmitt e Gehren scambiarono il fenolo per fluoro benzina per l'impossibilità di determinare il fluoro. Dice che egli da molti anni si è occupato dell'argomento senza essere riuscito a trovare le condizioni per fissare il fluoro delle sostanze organiche in una combinazione che fosse facile ad isolare e pesare. Fa rilevare come Wallach ed altri chimici che hanno lavorato sopra composti organici fluorurati, si sono contentati di calcolare il fluoro per differenza.

Dopo ciò espone i risultati da lui ottenuti in una serie di esperienze nelle quali ha operato la combustione della sostanza fluorurata nella bomba calorimetrica del Berthelot, con l'ossigeno sotto la pressione di 25 atm. In presenza di acqua, o di soluzioni alcaline i risultati non sono buoni, ma facendo la combustione in presenza di un miscuglio d'ioduro ed iodato potassico e determinando il iodio con l'iposolfito, ha ottenuto risultati più che soddisfacenti.

Sui fenomeni che accompagnano il miscuglio dei liquidi.

Nota di PATERNÒ e MAZZUCCHELLI.

(Rendiconti della Società Chimica di Roma anno I, 1903 p. 60).

Lo studio dei fenomeni termici che accompagnano il miscuglio di liquidi che non reagiscono chimicamente può dirsi iniziato nel 1864 da Bussy e Buignet, i quali si accorsero prima che l'acido cianidrico e l'acqua producono un abbassamento di temperatura che può essere fino di — 9°,75, e poscia studiarono parecchi miscugli scegliendo liquidi « miscibili in ogni proporzione e senza reciproca azione chimica energica » (alcool e solfuro di carbonio, etere ed alcool ecc. ecc.).

Determinarono pure i mutamenti di volume che in questo caso avvengono, e trovarono che ora vi ha contrazione, ora dilatazione senza però che questo fatto sia in relazione al raffreddamento o al riscaldamento che avviene nell'atto del miscuglio.

Tralasciando pel momento le esperienze di Favre, di Frave e da Quailland, Duprè e Pages, di Young e Fortey e di altri, diremo soltanto che il Ladenburg ha, in seguito ad alcune esperienze, creduto di poter affermare che quando i liquidi che si mischiano hanno peso specifico vicino non ci è mutamento calorifico. mentre questo è più forte quanto più forte è la differenza del peso specifico.

Uno di noi in una memoria pubblicata alcuni anni addietro col Professor Montemartini, guidato dal comportamento crioscopico anormale di talune sostanze, aveva studiato i miscugli di alcooli e benzina e provato che essi avvengono con dilatazione, ed aveva attribuito il fatto al disgregamento dei complessi molecolari dei quali sono costituiti molti liquidi.

Abbiamo da un'anno ripreso questo studio per esaminare il problema dai suoi varii punti di vista. e per risolvere prima di ogni altro la questione se è possibile che due liquidi mischiandosi producano raffreddamento accompagnato da contrazione di volume e se è vero che nel fenomeno del raffreddamento ha influenza il peso specifico relativo dei liquidi che si mischiano.

Il nostro lavoro è tutt'altro che compiuto. Possiamo anzi dire che è soltanto iniziato.

Abbiamo cominciato da studiare coppie di liquidi, fra i quali è da presumere che non avvenga alcuna reazione chimica, quali taluene e benzina, ottane e decane, nitrometane e nitroetane, acetonitrile e propionitrile, ecc. ecc.

I dati sperimentali che abbiamo raccolto mostrano che mischiando ottane e decane non vi è quasi mutamento di temperatura (0°,032), mentrechè con la benzina ed il toluene a volumi eguali si ha un raffreddamento di 0°,06 che si riduce a 0,20 pel miscuglio di un vol. di benzina col 9 vol. di toluene.

Il nitrometane ed il benzolo (nel rapporto di un vol. del primo per 3 vol. del secondo) producono un raffreddamento di – 4°,87 ecc. ecc.

Ora paragonando i pesi specifici di questa sostanza è facile scorgere, fin da ora, che la supposizione del Ladenburg non ha fondamento, e riflettendo che dalle esperienze fatte sulla complessità molecolare dei liquidi sembra che le paraffine abbiano le molecole semplici, mentre per la benzina, il toluene e specialmente pel nitrometano ed i nitrili si ammettono aggruppamenti complessi, se ne deduce una conferma della ipotesi che il raffreddamento sia dovuto a disgregazione molecolare.

L'argomento di cui abbiamo preso a trattare offre una compilazione speciale perchè riguarda lo studio degli equilibri omogenei, dove tutti i composti che possono formarsi per l'azione mutua di due sostanze rimangano sciolti insieme alle sostanze primitive a formare un corpo unico, una soluzione concentrata. Quindi una difficoltà assai maggiore per applicarvi i sicuri ragionamenti della termodinamica, che spargono tanta luce sugli equilibri eterògenei, e dal lato sperimentale, una variazione continua e graduale nelle proprietà fisiche, senza punti di transizione netti che accennino chiaramente al formarsi o al decomporsi di aggregati molecolari definiti. Perciò in questo campo di studi quasi nessun fatto, preso a se, si presta a una interpretazione unica e indubbia, essendo sempre numerose le cause che insieme contribuiscono a un certo risultato; è solo col paragone di molte proprietà correlative da una parte, e di molti casi analoghi dall'altra, che si può sperare di arrivare ad una conclusione abbastanza sicura.

La natura dell'argomento definisce la natura del lavoro, che sarà soprattutto spèrimentale, e nel qûale, continuando, coma abbiamo accennato, l'indirizzo del primo lavoro di Paternò e Montemartini, si esamineranno anzitutto i miscugli di liquidi più simili che sia possibile (cioè i miscugli di composti omologhi) per determinare i fenomeni termici, volumetrici, ecc., che avvengono nelle miscele dove la eterogeneità delle molecole sia ridotta a un minimo, e dove quindi sia sicuramente esclusa ogni azione chimica, restando in campo la sola disgregazione fisica, e ciò tanto nel caso che ambedue i liouidi siano costituiti da molecole semplici quanto in quello che uno sia polimerizzato e l'atro no (ciò che deve presentarsi abbastanza spesso nelle serie omologhe) o che ambedue siano polimerizzati. D'altra parte si cercherà di vedere che cosa avviene mescolando ognuno di questi liquidi, di cui ci sarà così noto il comportamento nel disgregarsi, con una serie di altri liquidi di natura differente, e si combineranno queste mescolanze eterogenee in tutti i sensi, per modo da costituire quasi una rete di valori, da cui si possa dedurre il comportamento caratteristico di ogni liquido, e trarne quindi conclusioni generali per lo scopo che ci interessa.

In questo studio si terranno soprattutto in considerazione lo sviluppo di calore e le variazioni del volume e del calore specifico che hanno luogo durante la miscela, ma non si trascureranno neppure le indicazioni importantissime che possono essere fornite dalla tensione di vapore, dalla tensione superficiale, dal coefficiente di ripartizione tra liquidi non miscibili, ecc. ecc.

Sull'ossigeno tetravalente e sopra una nuova classe di composti dell'ossonio.

Conferenza di E. PATERNÒ.

(Rendiconti della Società Chimica di Roma, t. III, p. 43 - 1905).

L'A. comincia la conferenza con un rapido sguardo alla storia della dottrina dell'atomicità o valenza degli atomi. Questa nozione, egli dice, che è diretta conseguenza delle formule molecolari dei composti chimici, non fu purtuttavia introdotta nella scienza che per una lenta evoluzione.

Dalla ipotesi dualistica del Berzelius si venne alla teoria dei radicali, che ebbe la sua base sperimentale nei classici lavori di Liebig e Wôhler sull'essenza di mandorle amare, e di Bunsen sul cacodile. Lo studio della glicerina e della serie allilica fatto dal Berthelot, e la scoperta dei glicoli per opera del Wurtz, mostrò che in tali sostanze i radicali sono bi e trivalenti, ed il Prof. Cannizzaro dall'analogia dei suoi mercurici con quelli dell'etilene e del propilene distingueva i radicali metallici in monoatomici e biatomici. Dall'altro lato la scoperta dell'acido tricloroacetico dando l'ultimo colpo alle idee dualistiche del Berzelius, portava il Dumas al concetto dei tipi che ebbe rapidissimo e fortunato sviluppo per opera di Laurent, Gerhardt Williamson, Frankland ed altri, ed era completato dalla scoperta delle ammine fatt. da Wurtz e da Hofmann. Ma Liebig mostrava che l'acido fulminico aveva la stessa composizione del cianico, e dopo questi, numerosi casi d'isomeria veniveno notati nei composti organici, per spiegare i quali la teoria dei tipi e quella dei radicali si mostravano insufficienti. Da ciò la necessita di ricorrere alla diversità della struttura molecolare, al diverso aggruppamento degli atomi nella molecola. L'inizio di questa vera rivoluzione chimica, che è stata tanto feconda, è dovuto al Kekulé, il quale nella sua celebre memoria «Sulla costituzione e lo metamorfosi delle costanze organiche e sulla natura chimica del carbonio» gettava stabilmente le basi della teoria della valenza degli atomi e della struttura dei composti organici, basata essenzialmente sulla tetravalenza dell'atomo del carbonio. Ma doveva sorgere, e venne quasi subito in discussione,

la questione se la valenza o atomocità degli atomi fosse oostante o variabile.

Il Prof. Paternò espone nei suoi particolari la polemica che ebbe luogo nel 1864 fra il **Naquet** ed il **Kekulé**, e fa rilevare come i fatti posteriori abbiano mostrato che il **Naquet** fosse più vicino alla verità, perchè oggi nessuno può più mettere in dubbio che lo stesso elemento possa assumere valenze diverse in condizioni varie. Oggi nessuno nega che il fosforo p. es., possa funzionare da tri o da pentavalente, e nessuno è certamente disposto ad accogliere l'opinione del **Kekelé** che il pentacloruro sia un composto essenzialmente diverso dal tricloruro, cioè sia un composto molecolare di PCl_3 e Cl_2 come nessuno dietro le esperienze di Paternò e Peratoner può negare che il trijoduro di potassio KI_3 sia un composto dello stesso ordine del KI.

Dopo questo rapido cenno, l'A. viene subito ad occuparsi della tetravalenza dell'ossigeno. Fu il Naquet il primo che nel 1864 dalle analogie con lo solfo, il selenio ed il tellurio, dei quali erano stati preparati i tetracloruri, dedusse che l'ossigeno ordinariamente bivalente, doveva avere una valenza massima eguale a quattro. Ma nessuna conferma sperimentale ebbe per alcuni anni questa ipotesi, e mentre la nozione della valenza variabile andava sempre acquistando più credito con gli studi dei composti PCl_3Br_4, PCl_6I, PCl_3Br_8 ottenuti da Michaelis, con lo ioduro $N(CH_3)_4I_5$ ottenuto da **Weltzier**, e si andava concretando la cognizione delle forme limiti di combinazioni con la preparazione dei vari composti alogeni del tungsteno, dell'uranio, del cromo, del molibdeno, tranne di un tentativo del **Wurtz** per spiegare l'accumularsi di numerose molecole di acqua di cristallizzazione in un sale, nessuno sino al 1888 ricorse più all'ipotesi dell'ossigeno tetravalente. Nel 1888 Heyes (Phil. Mag., 1888, 2., 22) ammise l'ossigeno tetravalente per spiegare la formazione ed il comportamento di taluni perossidi, e Meldola (Ph. Mag., 26, 403) dall'alto lato lo ammise nell'azoβnaftol, e spiegò con l'ossigeno tetravalente la isomeria fra il glicol e l'idrato di ossido di etilene scrivendo per quest'ultimo la formula

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O < \begin{matrix} OH \\ \\ H \end{matrix}$$

. Nel trattempo altri fatti andavano raccogliendosi che furono poco dopo utilizzati per dare fondamento a tale dottrina. Così Frediel descriveva un

composto dell'etere metilico con acido cloridrico, Bayer e Fischer prepararono il composto di fluoresceina e acido solforico, e quello di orcinftaleina ed acido cloridrico, Claisen e Ponder ottenevano la combinazione del dibenzalacetone con acido cloridrico, Wallach i composti di cineol con idracidi, e Perkin una serie di combinazioni saline delle materie coloranti derivate dalla quercitrina.

Ma la questione della tetravalenza dell'ossigeno, o delle sue proprietà basiche come è stata detta da altri, entrò nel periodo risolutivo nel 1899 con le ricerche di Collie e Tickle (Journal ot the Chem. Soc., t. 75, pag. 710).

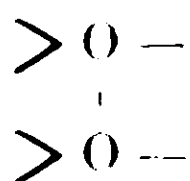
Il Prof. Paternò espone la genesi ed i risultati di questo lavoro e mostra tutta l'importanza del composto del dimetilpirone con l'acido cloridrico, specialmente per la sua stabilità; accenna alle ricerche di Kehrmann sulle sostanze osaziniche, a quelle di Willstätter e Igloner sulle combinazioni dell'acido ipocloroso con le ammine terziarie, a quelle di Hewitt sui sali di ossonio, ed anche a quelle di Iüttner sul composto di HCl con l'ossido di etile, per fermarsi al classico lavoro di Baeyer e Villiger, esponendo le varie classi di composti da questi chimici esaminati e mostrando l'importanza dei reattivi introdotti quasi come metodo diagnostico dell'ossigeno basico.

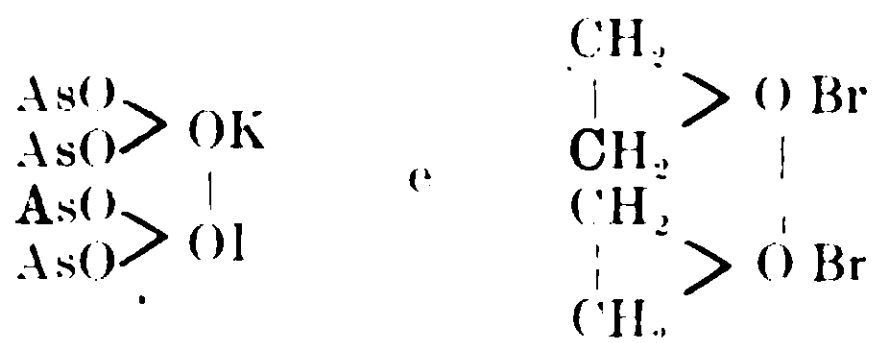
Esamina in seguito le considerazioni di Brühl (B. 1895, 2847, 2866) che vengono a confermare con argomenti tratti dalla fisicochimica l'ipotesi dell'esistenza dell'ossigeno tetravalente ed il notevole lavoro di Walden (B. 34, 4185) sul composto dell'acido cloridrico col dimetilpirone. Accenna al lavoro di Cohen (B. 35, p. 2673), e di Koblukoff (Zeitschr. phys. chem.. 1889, 429) e conchiude dicendo che la nozione della tetravalenza dell'ossigeno deve ormai considerarsi come stabilita sopra solide basi, e merita tutta l'attenzione dei chimici.

Non dimentica il Prof. Paternò di accennare al lavoro di Werner sulla costituzione dei sali di ossonio (Annalen, t. 322, p. 296 1902) ed alle ipotesi sulle valenze secondarie, e passa pure in rapido esame i lavori di Rosenheim con Stellmann, Loevenstamm, Singer e Levy (B. 34, 3377; 35, 1115; 36, 1833; 37, 3662); esamina i lavori di Vörlander (B. 36, 1470 e 3528; 37, 1644 e 3364) e di Struss (B. 37, 3277) che tendono a combattere l'ipotesi dell'ossigeno tetravalente, ma non ostante le obiezioni ed i dubbi che sono stati elevati o possono an-

cora elevarsi, egli crede che la dottrina dell'ossigeno tetravolente sia destinata a rendere dei notevoli servigi allo sviluppo della chimica.

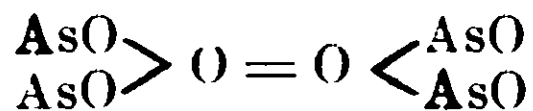
Passando ad esaminare questa ipotesi da un punto di vista più generale, nota come i composti di ossonio che finora sono stati presi in considerazione sono costituiti in modo che all'atomo di ossigeno originariamente bivalente vengono a collegarsi i due joni di un acido o di un sale, o altrimenti due residui monovalenti che risultano dallo spezzamento di una molecola satura; ma evidentemente, egli dice, un'altra classe esiste di composti di ossonio nei quali è contenuto un gruppo di due atomi di ossigeno tetravalente, fra loro collegati e scambiantisi una sola valenza come è indicato dallo schema:

$$\begin{array}{l} > O - \\ \quad | \\ > O - \end{array}$$

Corpi appartenenti a questo tipo sono assai probabilmente tutti quelli nei quali due molecole del composto ossigenato si uniscono con una sola molecola del composto che si ionizza. A tale nuova classe di composti di ossonio debbono riferirsi nel campo della chimica inorganica i composti del tipo di quelli esaminati da Schiff e Sestini (Gazz. XV) e da Rüdorff (B. 1885. 86, 88) della composizione $2As_2O_3 . KI$, e nella chimica organica p. es. il bromuro di ossido d'etilene descritto da Wurtz $C_2H_4O . Br$. per i quali devesi scrivere la formula:

$$\begin{array}{l} AsO \\ AsO \end{array} > OK \qquad \qquad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} > O\,Br$$
$$\qquad \qquad \quad | \qquad \text{e} \qquad \qquad \qquad |$$
$$\begin{array}{l} AsO \\ AsO \end{array} > OI \qquad \qquad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} > O\,Br$$

formola del resto che già Archibald e Mc. Intosh hanno assegnato al composto di 2 mol. di acetone con una di acido jodidrico (Journal of the Ch. Society, vol. 85, p. 919 1904).

L'ipotesi dell'ossigeno tetravalente adunque sviluppata in tutti i sensi potrà servire tanto nel campo della chimica inorganica quanto in quello della chimica organica a spiegare molti fatti, a chiarire la costituzione di molti composti e specialmente ad interpretare la esi-

stenza di molti polimeri. L'anidride arseniosa p. es. potrà benissimo scriversi:

$$\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}> O = O < \begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}$$

e ciò serve anche a spiegare la facilità con la quale si somma con KI.

Forse non pochi dei polimeri dei composti organici ossigenati trovano più razionale interpretazione ammettendo l'ossigeno tetravalente.

Merita adunque questa ipotesi tutta l'attenzione dei chimici perchè con dati sperimentali si stabilisca fino a qual punto essa possa utilizzarsi.

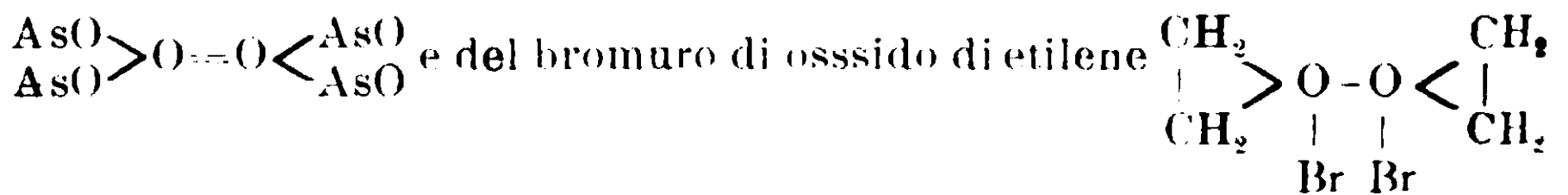
Nè meno promettente si presenta allo studioso il probleme della polivalenza di molti altri elementi. Non è il caso d'ingolfarsi in congetture, ma è ormai fuori di dubbio che i corpi alogeni funzionano assai più spesso di quello che si creda da trivalenti o anche da pentavalenti. Ora merita di essere con attente indagini ricercato se un elemento quando assume una valenza diversa dall'ordinaria conserva inalterato il suo comportamento chimico e non è improbabile che si possa trovare, nella diversità della valenza manifestata da uno stesso elemento, la diversità del comportamento chimico di talune sostanze che si presentano sotto forme diverse non spiegabili con le ordinarie formole di struttura.

Dopo un lungo periodo nel quale i chimici sono sforzati a stabilire le formole di struttura in base al criterio della invariabilità della valenza, oggi siamo entrati in un periodo con tendenza opposta. Anche contro questa tendenza bisogna premunirsi, perchè fintantochè l'ipotesi della valenza degli atomi non sarà sostituita da altra più conforme al rapido progredire delle idee sulla costituzione della materia, non giova lasciarsi trascinare oltre misura nello stabilire le forme limiti di combinazione, trascurando ogni altra considerazione sulla natura dell'affinità chimica.

Il Prof. Paternò come esempio di questa eccessiva tendenza ne sceglie uno dei più recenti, citando il lavoro di Archibald e Mc. Intosh (J. of the Ch. Society, t. 85, pag. 919), i quali spiegano i composti da loro ottenuti di 2 mol. di acetone con 5 HCl, e di ossido di etile con 5 HCl ammettendo nel primo per l'ossigeno la valenza otto,

e nel secondo quella dodici. Ora, egli dice, per quanto nelle considerazioni sulla intima struttura dei composti chimici sia desiderabile tenersi lontano dalle facili ipotesi di composti molecolari, di sali doppi e complessi ecc. ecc , non deve nemmeno dimenticarsi che quando si tratta di composti ottenuti in condizioni affatto speciali, stabili soltanto a bassissime temperature e sotto forma solida e cristallina, la cui stabilità è per lo meno dubbia sotto forma liquida o in soluzione, è cosa troppo ardita volerne trarre delle conseguenze sulla valenza degli atomi. Nella formazione dei cristalli evidentemente sono da considerarsi altre forze che non sieno quelle sole dell'affinità chimica, mentre la valenza è carattere dipendente essenzialmente dall'affinità. E così come non sarebbe giustificato di basare la forma limite degli elementi dalla esistenza dell'idrato di cloro, o dalla formola dagli allumi a 24 molecole di acqua, così non può, nello stato attuale, dai composti di Archibald e Mc. Intosh nulla dedursi sulla valenza dell'ossigeno. Fra tali corpi ed il composto di HCl e dimetilpirone di Collie e Tickle la differenza è troppo notevole.

Ponendo termine alla conferenza il Prof. Paternò rileva che da quanto ha esposto risulta che i composti dell'ossonio finora presi in esame, possono riunirsi in quattro gruppi distinti. Quello cioè del tipo del composto di Friedel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}> O <\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$, quello dei perossidi per esempio $\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}>O = O$, nei quali un solo atomo di ossigeno funziona da tetravalente, e quelli del tipo dell'anidride arseniosa:

$\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}>O=O<\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}$ e del bromuro di osssido di etilene $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\underset{|}{O}}-\underset{Br}{\underset{|}{O}}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$

sui quali egli attira particolarmente l'attenzione.

Origini e sviluppo della crioscopia;

di E. PATERNÒ.

(Lettora fatta il 18 ottobre 1908 in Firenze alla Società Italiana pel Progresso delle Scienze),

Quantunque fosse da tempo noto che le soluzioni acquose delle varie sostanze avessero un punto di congelamento più basso di quello dell'acqua pura, e Blagden, fin dal 1788, avesse annunziato che l'abbassamento era proporzionale al peso della sostanza disciolta, e quantunque il Rüdorff nel 1861 ed il de Coppet nel 1872, studiando l'andamento del fenomeno, avessero aperta la via alla miglior conoscenza delle relazioni che intercedono, fra l'abbassamento del punto di congelamento dell'acqua, la quantità della sostanza disciolta ed il peso molecolare di questa; purtuttavia, può sempre affermarsi che l'odierno sviluppo della crioscopia tragga la sua origine dal Raoult, e che esso abbia principio nel 1880 con la pubblicazione della memoria: « Sul punto di congelamento dei liquori alcoolici » (1). Prende origine da questo lavoro, perchè esso rappresenta il punto di partenza delle ricerche sul congelamento delle soluzioni, intraprese dal Raoult, e non già perchè in tal lavoro si trovi alcun germe delle ricerche future e delle considerazioni che dovevano condurre a risultati così importanti per la chimica. Infatti lo scopo di questa prima memoria era esclusivamente pratico ed aveva fine soltanto industriale, come prova la conclusione:

« Si può dunque, checchè ne sia detto, togliere dell'acqua ai vini ed agli altri liquori fermentati, sotto forma di ghiaccio, e portare così la parte non congelata, ad un grado di concentrazione più o meno grande. I dati che precedono fanno conoscere la temperatura necessaria per giungere, con questo metodo, ad un risultato determinato. L'industria, ancora esitante, della congelazione dei vini. vi troverà delle indicazioni utili e forse degli incoraggiamenti ».

L'argomento era posto nel terreno nettamente scientifico tre anni dopo, con la memoria: « Legge di congelamento delle soluzioni acquose delle sostanze organiche » (2). In questa memoria, oltre ad aver

(1) Annales. 5ª serie, t. 20 p. 217-226.
(2) Annales. 5ª serie, t. 28, p. 133-144; 1883!

meglio precisato le condizioni per aver misure esatte, il Raoult estende la proporzionalità dell'abbassamento termometrico con la concentrazione, già osservata da Blagden e da Rüdorff pei sali, a parecchie sostanze organiche, cioè: alcool metilico, acido formico, acido tartarico e zucchero di canna; e ciò che è più importante soggiunge: « Nel corso di queste esperienze sono stato colpito da un risultato singolare; che cioè se si moltiplica l'abbassamento riferito ad 1 gr. di sostanza sciolto in 100 gr. di acqua per il peso molecolare di tale sostanza, si trovano dei numeri pochissimo differenti l'uno dall'altro ».

La osservazione non era certo del tutto nuova perchè già fatta dal de Coppet, che aveva chiamato *abbassamento atomico* tale prodotto, ma non perciò deve dirsi di minor valore. E maggior importanza acquista, osservando che in questa occasione non isfuggì al Raoult che tale comportamento delle soluzioni veniva a ravvicinarle alle sostanze allo stato gassoso. Ecco infatti come egli si esprime: « *Le molecole dei composti organici sembrano semplicemente separate per l'atto della soluzione, come lo sono per la vaporizzazione, e condotte ad uno stesso stato, sotto il quale esse modificano all'incirca nello stesso modo le proprietà fisiche dell'acqua* ». Però questa idea, così nettamente espressa, è nel corpo della memoria, confusa e resa indeterminata da una serie di considerazioni poco precise, dal calcolo degli abbassamenti atomici di congelazione, dalla presunta diversità degli abbassamenti molecolari per categorie di composti, affermando p. es., l'autore che l'abbassamento molecolare si avvicina a 19 per gli acidi, a 18 per gli zuccheri, a 17 per gli alcooli. Ed è degno di osservazione il fatto che mentre il Raoult conclude che il nuovo metodo può servire alla scelta del peso molecolare quando si tratta di « *optare fra diversi pesi molecolari multipli gli uni dagli altri* », non abbia esaminato un solo caso di composti polimeri.

Nel 1884 il Raoult pubblicava la terza memoria [1] di gran lunga più importante delle due precedenti, e non limitandosi più all'uso dell'acqua come solvente, ma esperimentando con la benzina, la nitrobenzina, il bromuro di etilene, l'acido formico e l'acido acetico, Raoult apriva un campo vastissimo alle indagini e gettava le basi incrollabili della crioscopia: espressione questa usata da lui per la

[1] Annales, 1884.

prima volta in una comunicazione fatta all'Accademia delle Scienze di Parigi il 22 giugno 1885.

Anche in questo lavoro le incertezze sono molte e le conclusioni non sono state tutte confermate. Egli conclude:

1° Qualunque corpo solido, liquido o gassoso sciogliendosi in un composto definito liquido, capace di solidificarsi, ne abbassa il punto di fusione;

2° Vi ha in ciascun solvente un abbassamento molecolare *massimo* di congelamento;

3° In tutti i solventi gli abbassamenti molecolari di congelamento, dovuti ai differenti composti disciolti, si avvicinano tutti a *due valori medi*, variabili secondo la natura del solvente, e di cui *uno è doppio dell'altro*.

Inoltre in questa memoria il Raoult annunzia la sua legge empirica che « 1 mol. di un corpo qualunque, sciogliendosi in 100 mol. di un solvente qualunque, produce un abbassamento nel punto di congelamento che è, a presso a poco, sempre lo stesso ed eguale a 0°,63 ».

In questo lavoro che deve considerarsi come il fondamentale, il Raoult per la prima volta, abbandonando finalmente le formule cogli equivalenti, fa uso di quelle molecolari. Ma al solito il lavoro è qua e là seminato da considerazioni vaghe, e traspare in tutto una vera confusione d'idee: come dal punto di vista generale è sempre importante la constatazione ch'egli non abbia esaminato una sola coppia di composti polimeri, riconosciuti o sospettati, e non abbia tentato di applicare il metodo alla risoluzione di qualche problema. Ma non è il caso di fare un esame critico dei concetti Raoult intorno alle molecole fisiche e chimiche, nè sulle cause che producono l'abbassamento molecolare massimo, o i due abbassamenti sempre l'uno doppio dell'altro.

Le altre memorie del Raoult pubblicate durante gli anni 1884 e 1885 (1) hanno, pel nostro scopo, secondaria importanza, ed anche quella pubblicata nel 1886 « Sull'influenza del grado di concentrazione sul punto di congelamento delle soluzioni » ha un valore limitato. Dobbiamo invece soffermarci un momento sulla memoria sintetica pubblicata nello stesso anno 1886 che ha per titolo « Metodo

(1) Annales 6ª serie t. II, p. 99 e 105, e t. IV, p. 401.

universale per la determinazione dei pesi molecolari » [1], la quale è nuova conferma che il Raoult in queste sue importantissime ricerche, fosse ancora incerto e tentennante e talvolta contradditorio. In questa memoria si trovano delle conclusioni come le seguenti:

« Nell'acqua, impiegata come solvente, gli abbassamenti molecolari T, sono sempre prossimi ai numeri seguenti:

T = 19 per tutte le sostanze organiche;

T = 35 per tutti i sali di metalli monovalenti ad acido monobasico;

T = 41 per tutti i sali neutri di metalli monoatomici ad acidi bibasici;

T = 45 per tutti i sali di metalli biatomici ad acidi monobasici forti;

T = 17 per i sali di metalli biatomici ad acidi bibasici;

T = 130 per i cloruri ed i nitrati dei metalli essatomici ».

E pure egli intitolava il suo metodo *universale* per determinare i pesi molecolari!

E non possiamo a meno di ripetere che anche allora il Raoult non pensò quanta luce sarebbe venuta ai suoi studi esperimentando sopra sostanze polimere o tentando di risolvere talune delle quistioni in discussione sul peso molecolare di qualche determinata sostanza; in un solo caso, ammettendo, in base ad esperienze, disgraziatamente inesatte, la formola 2 (CHI^3) per il jodoformio, mostrò troppa facilità nell'accogliere delle conseguenze che erano in contraddizione a tutte le conoscenze del tempo.

* * *

Queste ricerche del Raoult furono accolte dal pubblico scientifico, anche in Francia, con molta indifferenza, sebbene diffuse per mezzo dei *Comptes Rendus* [2]. Nessuno certamente mise in dubbio l'esattezza dei risultati sperimentali, ma la diversità dei valori trovati dal Raoult per gli abbassamenti molecolari, e forse anche la mancanza di dati relativi ai polimeri, giustificavano il dubbio che si trattasse di una delle tante regolarità numeriche, intorno alle quali

(1) Annales, 6ª serie t. VIII, p. 289.

(2) Oltre che negli Annales de Chimie et de Physique, il Raoult andava comunicando i risultati delle sue ricerche all'Accademia delle Scienze e si trevano numerose note nei Comptes Rendus.

si affaticavano i cultori di chimica-fisica del tempo, e che non avevano condotto a nessun risultato pratico, ed intorno alle quali si era ingenerato un ambiente di scetticismo. A conferma di quanto dico citerò il rapporto letto all'Accademia delle Scienze il 15 ottobre 1883 ([1]), dal Debray, in nome della commissione della quale facevano anche parte il Berthelot ed il Cahours, e nel quale fra l'altro è detto (a pagina 830) che le *eccezioni presentate dalle materie saline sciolte in acqua tolgono alle leggi di Raoult il carattere di generalità ch'egli vi attribuisce,* ed è notevole la tenacia con la quale la Commissione continua a chiamare col de Coppet *abbassamenti atomici* quelli che il Raoult chiamava abbassamenti molecolari.

Dirò ancora che quando mi proposi di studiare l'argomento, parlandone col Berthelot, egli mi rispose senza ombra di titubanza che se speravo trarne un metodo pratico per determinare i pesi molecolari, avrei perduto il mio tempo.

Ma nonostante tutto ciò nei primi mesi del 1885, dopo avermi procurato alcuni buoni termometri del Golaz, ad avermi costruito alla meglio l'apparecchio, cominciai col prof. Scichilone le esperienze. Ma sopravvenuto a Palermo il colera, dovetti mutare il campo delle mie occupazioni, ... e... quando fui in grado di riprendere il lavoro lo Scichilone era passato ad altro ufficio. Chiesi allora al prof. Cantoni, che oggi insegna con lustro la fisica all'Università di Napoli, se volesse aiutarmi in queste ricerche, ma egli non potè e fu allora che mi associai al prof. Nasini e che trovai in lui il più prezioso dei collaboratori.

Frutto di questo lavoro furono le quattro memorie, in comune al Nasini, pubblicate dal 1886 al 1888. Ed è bene notare che la prima di esse, presentata all'Accademia dei Lincei il 21 marzo 1886, è anteriore alle due ultime sopraccennate memorie del Raoult che videro la luce nel fascicolo di giugno dello stesso anno degli *Annales.* La prima delle nostre memorie è anteriore a quella del van't Hoff sulla analogia fra le soluzioni ed i gaz, che fu pubblicata nel 1° numero dello Z. f. Phy. Ch. e porta la data di Amsterdam, settembre 1887 ([2]). In questo lavoro fu per la prima volta provato che il me-

([1]) Comptes Rendus t. 97, p. 825.

([2]) In verità il van't Hoff aveva comunicato qualche anno prima, cioè il 14 ottobre 1885, le sue osservazioni all'Accademia svedese, ma nessuno di noi ne aveva conoscenza.

todo crioscopico poteva applicarsi alla determinazione del peso molecolare dei polimeri, con le esperienze sopra l'aldeide e la paraldeide, l'acetonitrile e la cianometina, la cianamide e la diciandiamide, il cianato ed il cianurato di etile, il metastirolo. Ed a mio modo di vedere, è stato questo il risultato più importante, e la prova decisiva, che del metodo crioscopico poteva farsi larga applicazione nella pratica. Altri quesiti di chimica abbiamo esaminato, e così potemmo provare che l'acido lapacico ed il lapacone avevano lo stesso peso molecolare, che i due essacloruri di benzolo ambedue corrispondevano alla formula $C_6H_6Cl_6$, che le differenti proprietà degli acidi fumarico e maleico, e degli acidi itaconico, citraconico e mesaconico non dipendevano da fenomeni di polimeria; abbiamo confermato che l'acido deidracetico non era un vero acido, cioè non conteneva l'ossidrile, ed inoltre abbiamo esaminato l'andamento del p. m. del iodio, del bromo, dello zolfo e del fosforo. Come si scorge, dal punto di vista chimico, la legge di Raoult fu da noi sottoposta al più vario e rigoroso controllo, ed uscì dai nostri lavori non più confusa e piena d'incertezze, ma sicura nei suoi risultati e nelle sue applicazioni.

* * *

Ma se da queste esperienze risultava che il metodo di Raoult poteva ricevere larga applicazione, si era ben lungi da poterlo prendere come fondamento sicuro nella discussione di problemi di chimica, e più di ogni altro restavano a chiarire le anomalie constatate, ed era necessario veder bene nella affermazione di Raoult che per ogni solvente si avevano due abbassamenti molecolari diversi, l'uno doppio dell'altro. Il primo dubbio che mi sorse fu quello che la legge dell'abbassamento termometrico proporzionale alla quantita di sostanza disciolta, messa in chiaro dal Blagden e dal Rüdorff e confermata per le soluzioni di alcool in acqua dal Raoult, in limiti assai larghi, non fosse così rigorosa come si credeva e che il variare dell'abbassamento molecolare fosse una conseguenza di questo andamento del fenomeno, e che perciò ai doppio valore di esso si pervenisse gradualmente col variare della concentrazione. Questa tendenza dell'abbassamento molecolare a diminuire con la concentrazione

della soluzione io e Nasini l'osservammo per la cianometina, pel metastirolo, per l'essacloruro di benzina e per gli altri corpi, onde sentii subito la necessità di far uno studio sistematico del comportamento del maggior numero di sostanze, a concentrazione più varia possibile, in uno stesso solvente, e scelsi quello per il quale il doppio abbassamento molecolare risultava più evidente. E fu così che mentre procedevano le esperienza col Nasini, intrapresi lo studio della benzina in crioscopia, del quale diedi i principali risultati nei *Berichte* di Berlino del 1888. e poi pubblicai completamente nell'agosto del 1889.

Ed è bene a questo punto di notare che in tutte le pubblicazioni del Raoult mancano i dati delle singole esperienze, e sembra che nel maggior numero dei casi egli si sia contentato dell'esame di una sola concentrazione; noi invece quando le sostanze si prestavano, abbiamo fatto diverse determinazioni con soluzioni di concentrazioni crescenti, e spesso ci siamo fermati soltanto quando la sostanza non era più solubile.

*
* *

Ma prima di procedere oltre è necessario fermarsi un istante sopra un punto. In Germania, e purtroppo anche in Italia, è stato scritto che il primo a comprendere l'importanza degli studi dei Raoult, a richiamare su di essi l'attenzione dei chimici ed o svelarne la facile applicazione, sia stato V. Meyer. Ora la prima nota del Meyer è stata presentata alla Società Chimica di Berlino il *16 febbraio 1888*, mentre la prima memoria mia e di Nasini fu presentata alla R. Accademia dei Lincei il *21 marzo 1886*, cioè *due anni* prima. Seguì del Meyer una seconda nota insieme ad Auwers, del *17 marzo 1888*, ma sia nella prima che nella seconda non si tratta che di pochissime esperienze (naftalina, acido picrico, acetanilide e benzile) per una sola concentrazione e con un solo solvente, tali cioè che non aggiungono nulla a quanto aveva fatto il Raoult sopra più vasta scala. Ed anche al Meyer era sfuggita la necessità di assicurarsi prima di tutto se la legge si manteneva pei polimeri. Ciò ho creduto bene, dopo tanti anni, affermare chiaramente per sfatare una

leggenda. L'azione del Meyer nello svolgimento della legge di Raoult, deve onestamente dirsi nulla o quasi, ed il suo merito è soltanto quello di avere iniziato l'Auwers in queste ricerche. Questo possiamo dire senza tema di arrecare offesa alla memoria del grande chimico tedesco, della cui amicizia mi onorai, perchè la traccia lasciata da Victor Meyer, nella chimica del nostro tempo, è così vasta e luminosa che questo particolare della legge di Raoult non può nè accrescerla, nè diminuirla.

In ogni modo mentre che insieme a Nasini andavo pubblicando le memorie cennate, e dall'altro lato compivo gli studi sull'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche, indipendentemente dal Meyer altri chimici si occupavano dell'argomento. E prima per ordine di data sono da citarsi alcune determinazioni isolate di Hollemann (1), di Wallack (2), di Anschütz (3), di Graebe (4) e di Magnanini (5) che adoperò lo stesso nostro apparecchio.

Vennero poi e sempre nel 1888 i lavori notevoli di Ramsay, di Hentschel e di Beckmann.

Ma prima di procedere oltre ed esaminare i risultati delle ricerche sperimentali sulla legge di Raoult, è necessario di non ritardare l'accenno a due memorie che rappresentano la chiave meravigliosa che permise di penetrare nei secreti della criscopia, e sono state, e saranno forse ancora per anni, la guida di tutti gli studi ulteriori e del grande progresso che ha compito in un ventennio questa parte della chimica-fisica. Parlo della memoria di van't Hoff

(1) B. XXI, 860.
(2) Annalen 246, 226.
(3) Annalen 247, 121.
(4) Annalen 247, 257.
(5) Gazz. chim., t. XVI, 392.

« Sulla pressione osmotica e l'analogia tra le soluzioni ed i gaz » e di quella di S. Arrhenius « Sulla dissociazione delle sostanze disciolte in acqua ». Ambedue furone note nel 1887 per la loro pubblicazione nel vol. I dello *Zeitschrift für physikalische Chemie.*

Queste due memorie costituiscono il fulcro intorno al quale si aggira tutta la criscopia. La legge di Avogadro estesa alle soluzioni diluite e la dissociazione elettrolitica, sono la base sulla quale ne è stato costruito l'edifizio.

Noi non possiamo seguire passo a passo tutti i lavori che sono stati pubblicati sull'argomento e mi è giuocoforza limitarmi all'esame di talune quistioni d'indole generale.

La molteplicità, o almeno la duplicità, degli abbassamenti molecolari affermata come costante dal Raoult per tutti i solventi, e le anomalie da lui accennate e da altri trovate in seguito, non potevano indurne a trarre dalla criscopia conclusioni sicure nello studio di peso molecolare ignoto. Quindi la prima necessità che fu sentita fu quella di indagare la causa di queste anomalie e di queste indeterminatezze. Naturalmente l'applicazione della legge di Avogadro alle soluzioni molte cose veniva a chiarire, e la ipotesi della dissociazione elettolitico spiegava subito il diverso comportamento nell'acqua delle sostanze organiche e dei sali, e dei differenti sali fra loro, mentre molte altre anomalie spiegò in seguito la teoria delle soluzioni solide, ma è bene ricordare che il problema fu esperimentalmente esaminato, anche prima che la teoria avesse ricevuto il suo sviluppo.

Ho già fatto cenno del mio lavoro sull'impiego della benzina, e quasi contemporaneamente ad esso videro la luce lavori analoghi dell'Hentschel ([1]) e del Beckmann ([2]). E dico quasi contemporaneamente perchè se i lavori dei due chimici tedeschi furono pubblicati nel 1888 ed il mio nella Gazzetta Chimica del 1889. non è meno

([1]) Zeitschrift li, p. 306.
([2]) Zeitschrift 11, p. 638 e 715.

esatto che i principali risultati videro la luce nel 1888 nei *Berichte* di Berlino [1] estratti da una lettera all'illustre e venerato mio amico professor A. W. v. Hofmann. Il lavoro di Hentschel del resto contiene troppo pochi dati e non ha alcuna portata d'indole generale: di gran lunga più esteso ed importante è il lavoro del Beckmann, che comprende grande numero di determinazioni, e nel quale è fatta l'importante osservazione del comportamento anomalo delle ossime in soluzione benzolica, ed è notato (p. 741) che il valore dedotto dalla formula di van't Hoff è variabile con la concentrazione della soluzione, poichè mano mano che la temperatura di congelamento si abbassa diminuisce il valore del calore latente di fusione, il quale p. es. per l'acqua da 18,9 a 0°, scende a 18°,8 a — 5°, ed a 18,7 a — 10°.

Le conseguenze più importanti alle quali portarono questi lavori furono che nell'acido acetico tutte le sostanze organiche si comportano normalmente, che nella benzina fanno eccezione i composti contenenti l'ossidride (alcoli, acidi, fenoli, ossime) ma in modo diverso. Per gli acidi in soluzione nella benzina si ha sempre a presso a poco la molecola doppia; per gli alcoli si hanno i valori normali in soluzioni diluite, e valori che svelano una complessità molecolare rapidamente crescente, mano mano che la soluzione è concentrata; similmente si comportano i fenoli ma meno marcatamente; per le ossime si ha un comportamento intermedio fra gli alcooli e gli acidi. Fu inoltre subito, da me notato, che il comportamento caratteristico è più spiccato nei primi termini delle serie, ed è meno spiccato nei prodotti di sostituzione.

Così mentre coi lavori di Beckmann e mio si chiariva il comportamento crioscopico delle varie sostanze nella benzina, si levava di mezzo la supposizione di Raoult del doppio abbassamento molecolare, e s'indicava un metodo non del tutto spregevole per diagnosticare se un composto organico fosse un vero acido carbossilato (l'esempio dell'acido deidracetico chiarisce il concetto) e se contenesse l'ossidrile alcoolico. Dall'altro lato la strana anomalia rinvenuta da Raoult per l'iodoformio era da me provata insussistente [2]; tatto confermare anche da von Koblukow [3].

(1) Berichte XXI, 3178.
(2) Gazz. chim. t. XIX, p. 1.
(3) Zeits. III, 351.

Ma dal mio studio risultava un'altro fatto importante, che doveva essere il punto di partenza di numerose ricerche; fra le conclusioni della mia memoria a p. 671 è detto:

« Che esistono altre sostanze che senza essere nè alcooli, nè acidi, nè fenoli, in soluzione nella benzina dànno dei risultati anormali degni della maggiore attenzione. Il tipo di queste sostanze ci è rappresentato dal pirrolo e dal tiofene, i quali forniscono degli abbassamenti molecolari attorno a 30 e presentano la caratteristica, che ha già attirato la mia attenzione [1], di subire delle variazioni relativamente piccolissime col variare della concentrazione ». Ed è anche degno di nota che nella stessa memoria a p. 678 dicevo: « potrebbe a prima vista spiegarsi lo strano comportamento del pirrolo e del tiofene ammettendo che essi si combinino parzialmente alla benzina » ma concludevo credendo l'ipotesi poco probabile.

Ma su questi fenomeni larga luce veniva a versare la memoria del van't Hoff « Sulle soluzioni solide e sulla determinazione del peso molecolare dei corpi solidi » [2] ed apriva il campo a nuove ed importanti ricerche.

E qui mi sia permessa una specie di parentesi. Gli studi di crioscopia aggiungevano un nuovo argomento in favore dell'ipotesi, tutt'altro che nuova, intorno alla costituzione fisica dei liquidi, cioè che in essi le molecole non sono isolate come allo stato gassoso, nè sono omogeamente distribuite nella massa, ma si trovano più o meno fortemente riunite in gruppi, più o meno complessi. Solo con l'ipotesi dei complessi molecolari era possibile spiegare il comportamento degli acidi e quello degli alcooli e dei fenoli nella benzina. Ed una seconda ipotesi era conseguenza degli studi crioscopici, cioè che la stessa sostanza poteva essere formata da complessi facimente disgregabili nelle molecole semplici in un dato solvente, mentre in un altro solvente i complessi molecolari si disgregavano soltanto se in soluzione diluita; ipotesi questa più semplice e più logica di

(1) Berichte XXII, p. 1433
(2) Zelts. t. V. p. 322.

quella di V. Meyer che cioè la benzina esercitasse un'azione disturbatrice, che avrebbe dovuto essere condensante, mentre l'acido acetico non aveva tale azione [1].

In ogni modo la esistenza nelle sostanze allo stato liquido di complessi molecolari che si disgregano normalmente allo stato di gaz, visto le analogie della materia allo stato gassoso ed allo stato di soluzione diluita, riceveva una conferma nel comportamento tanto differente p. es. degli alcooli nella benzina; ma una conferma più diretta ho cercato di trovare.

Se il comportamento dell'alcool nella benzina è dovuto all'esistenza di aggregati molecolari che tanto più si disgregano quanto più la soluzione è diluita, è evidente che questo fenomeno di disgregamento deve essere accompagnato da aumento di volume e da abbassamento di temperatura. Come seguito delle ricerche sulla benzina quale solvente crioscopico intrapresi alcuni studi su questo indirizzo; senza entrare nella storia dell'argomento, mi basti accennare che in un lavoro, pubblicato insieme al prof. Montemartini nel 1894 [2], con uno studio accurato dei pesi specifici dei miscugli di benzina con alcool metilico, etilico, isopropilico, isobutilico, caproico, diossietilisopropilico, o con miscugli di benzina, acido acetico, acido isobutirico ed anetolo, abbiamo potuto constatare, specialmente con gli alcooli, che una dilatazione avviene di fatto, naturalmente assai piccola, ma tale da non potersi attribuire ad errori di esperienza. — Altre considerazioni abbiamo fatto in quella occasione sul disgregamento nell'acqua delle molecole dell'acido acetico, fondandoci sul fatto osservato da Boussy e Buignet fino dal 1865 [3], e poscia più esattamente studiato dal Thomsen [4], che cioè l'acido acetico aggiunto fino al rapporto di 8 mol. per 100 di acqua, produce un abbassamento di temperatura, e solo con concentrazioni maggiori si ha svolgimento di calore e formazione del noto idrato. Ed altre esperienze intrapresi in seguito in questo indirizzo insieme al Dottore Mazzucchelli, delle quali soltanto un breve sunto abbiamo pub-

(1) Berichte XXI, 1069.
(2) Gazz. chim. t. XXIV, p. 2. pa. 179.
(3) Annales de Chimie et de Phys, t. IV, p. 14.
(4) Thermochemiche Unters. t. III, p.

blicato ([1]), giungendo al risultato assai notevole che mescolando per es. volumi eguali di benzina e di toluene, composti fra i quali non può prevedersi alcuna relazione chimica, si ha un raffreddamento di più di mezzo grado.

Ma la grande complessità del problema, le difficoltà sperimentali, e la convinzione che in questo campo di studi nessun fatto preso isolatamente si presta ad una interpretazione unica ed indubbia, potendo essere numerose le cause che influiscono allo stesso risultato, mi ha fatto abbandonare l'argomento che pur presenta tante attrattive.

Tutte queste considerazioni non mi rendono chiaro quanto il Bruni ha accettato e sostenuto, anche al Congresso internazionale di Chimica di Roma ([2]) che cioè la maggior parte delle sostanze abbiano allo stato solido la stessa grandezza molecolare che negli altri due stati di aggregazione, nè credo che gli argomenti addotti dai fautori di questa supposizione siano sufficienti a distruggere quello che risulta da tanti altri argomenti. E questa tendenza ad ammettere che le sostanze allo stato solido e liquido abbiano la stessa complessità molecolare che allo stato gassoso, mi sembra che non sia in troppa armonia con l'ipotesi generale ammessa della formazione dei così detti ioni nei gaz, che sono aggruppamenti molecolari assai complessi.

Ma ancora un altro argomento debbo toccare prima di lasciare questo primo periodo degli studi crioscopici.

A me ed a Nasini non isfuggì di quanta luce sarebbe stata la crioscopia per lo studi delle sostanze colloidi, e nell'ultima delle cennate quattro memorie ([3]) a pag. 205 accennammo ad alcune esperienze con le soluzioni acquose di gelatina e di albumina. Poco dopo Braun e Morris ([4]), esaminavano le suluzioni di inulina, maltodestrina, acido

([1]) Rend. della Società Chimica di Roma. 1903, p. 61.

([2]) Atti, Voi. VI, p. 104 o Feste Lösungen und Isomorphysmus. Leipzig 1908, p. 34.

([3]) Gazz. chim. t. XIX, p. 205.

([4]) J. of the Ch. Soc. 1889, p. 462.

arabinico e destrina, e non ostante i piccoli abbassamenti ottenuti non si peritavano di trarne delle conseguenze per stabilire i pesi molecolari di tali sostanze. Ma quasi subito dopo pubblicavo una mia nota [1] nella quale fondandomi sui risultati di esperienze sulle soluzioni acquose di tannino, acido gallico ed acido digallico (tannino artificiale) in confronto a quelle in soluzioni acetica, venivo a delle conseguenze, certo non prive d'importanza, sulla natura delle soluzioni colloidi, confermate da tutti gli ulteriori studi, e deducevo che *la proprietà colloide di una sostanza non è una qualità intrinseca inerente alla molecola dei corpi, ma è una proprietà relativa che si manifesta in presenza di un solvente e di un altro no* [2].

Il Krafft [3] ha svolto delle considerazioni sulle sostanze colloidi, a proposito dei suoi studi sui saponi, nelle quali si è creduto di trovare lo stesso mio concetto, attribuendone a lui la priorità, nonostante che la memoria del Krafft sia stata pubblicata sette anni dopo della mia.

Col 1890 si entra risolutamente nel secondo periodo dello sviluppo della crioscopia. Dal 1886 al 1889 la crioscopia riceveva una solida base scientifica, un fondamento sperimentale indiscutibile, e col perfezionamento e la semplificazione anche nei metodi pratici, era introdotto nei laboratori un metodo facile e della più larga applicazione, per determinare i pesi molecolari.

Rassicurati per questa parte, uno dei primi sforzi degli studiosi fu quello di estendere il numero dei solventi, sia per avere sotto mano il modo di scegliere il solvente più appropriato, sia per formarsi un concetto generale del comportamento dei solventi.

Come abbiamo detto il Raoult oltre all'acqua aveva studiato la benzina, la nitrobenzina, il bromuro di etilene, l'acido formico e l'a-

(1) Gazz. chim. XIX, p. 684.

(2) In questa mia nota mi è sfuggito un notevole errore di calcolo: a pag. 685 il p. m. per per l'acido gallico indicato 18500 si calcola invece a 1850, come mi qa fatto osservare il van't Hoff in una visita da me fattagli poco tempo dopo ad Amsterdam.

(3) Berichte I. 27, p. 1334, 1896.

cido acetico; io e Nasini abbiamo subito tentato di aggiungere la paraldeide. l'anetolo ed il bromoformio, ma le nostre ricerche non furono continuate ([1]). Le prime ricerche importanti sopra nuovi solventi crioscopisci sono dovute all'Eykman e videro la luce nel 1890 ([2]). Scopo dell'Eykman fu principalmente quello di controllare la formula del van't Hoff, e di trovare con la conoscenza del p. m. di una sostanza e dell'abbassamento molecolare sperimentalmente determinato, il calorico latente di fusione, ed i suoi lavori portano infatti per titolo « Sulla determinazione del calorico latente di fusione per mezzo dell'abbassamento del punto di congelamento ». È bensì vero che R. Fabinyi pubblicava ([3]) nel frattempo talune esperienze sull'abbassamento del punto di fusione della naftalina mischiata, nel rapporto di 100 mol. di essa con 1, 2, 3, 4 mol. di varie sostanze neutre o acide, ed aveva da un lato confermato la legge empirica di Raoult che ogni molecola di una sostanza organica produce nel punto di congelamento (o di fusione) di 100 mol. di solvente una depressione di $0^{\circ}.62$ e dall'altro aveva trovato che gli acidi producono (come nella benzina) un effetto metà, ma l'Eykman studiava il fenolo, la naftalina, gli acidi laurinico e palmitico, p.toluidina, la difeniammina, la naftilammina, il difenilmetane, il monobromofenol, il p.cresol. il timol, l'etale, l'alcoolato di cloralio, l'anetol, il benzofenone, l'acido fenilpropionico, il capronico, lo stearico, la stearina, l'uretilano, l'acetossina, l'ozobenzolo. Ma se gli studi dell'Eykman servirono bene a chiarire la portata della regola di Raoult, e della formola del van't Hoff, per quanto riguarda il valore della costante della depressione molecolare nei vari solventi, essi per quanto concerne l'applicazione pratica di tali solventi, per la determinazione dei pesi molecolari, debbono considerarsi come lavori sommari, perchè sovente non è studiato per un dato solvente che il compartimento di tre o quattro sostanze, per dedurre la costante. Ma anche con questa osservazione il lavoro dell'Eykman resta il più poderoso intorno a questo argomento.

Le ricerche sopra i nuovi solventi mirarono a diversi scopi; da un lato a controllare sperimentalmente la regola empirica di Raoult

([1]) Gazz. chim. ital., XIX, p. 205. 1889.
([2]) Zeitschrift, vol. II, p. 964: v. III, p. 11 e p. 203 e v. IV, p. 492.
([3]) Zeit. III, p. 38.

e la formola di van't Hoff sul calcolo della costante di depressione; dall'altro a mettere a disposizione dei chimici un numero sufficiente di solventi bene studiati per avere nella pratica la possibilità di scegliere quello più conveniente; e finalmente quello di trarre dei criteri per stabilire le relazioni che passano fra solvente e sostanza disciolta. In ogni modo i solventi di cui faceva uso la crioscopia indicati in numero di sei dal Raoult, aumentati di più di altri venti dal Beckmann, ora sono secondo il Bruni [1], per opera sua e del Garelli portati a più di 100, dei quali ben 80 adoperati da loro, di cui 60 per la prima volta. A me mi sia permesso di dire che il van't Hoff nella sua celebre memoria confronta le sue deduzioni con i risultati dello studio di ben 18 solventi e che per opera mia e dei miei assistenti sono stati studiati con cura il paraxilene [2], il bromoformio [3], il p.promotoluene [4], il veratrol [5], il fenol [6], l'anilina [7], la nitrobenzina [8], la dimetilanilina [9], e parecchi altri ed osservare dall'altro lato che un solvente non si può dire studiato, nè può dirsi stabilito il valore della sua depressione molecolare col semplice esame del compartimento di tre o quattro sostanze.

Dallo studio di tutti qaesti solventi, indipendentemente dalle considerazioni sul comportamento speciale di composti di determinata funzione chimica e dai fatti dipendenti dalle relazioni di costituzione fra solvente e sostanza disciolta, si è potuto constatare che i solventi hanno un comportamento generale, diverso secondo la loro funzione chimica.

Così gli acidi danno in generale risultati normali con tutte le sostanze della più diversa funzione chimica. Anche coi fenoli si ottengono, come con gli acidi, dei risultati normali. Di essi uno studio preciso è stato fatto da me, ma pel fenolo e pel timolo soltanto, il cresol è stato studiato recentemente da Mascarelli; ma resta ancora

(1) Gazz. chim. ital., 1904, p. I, p. 105.
(2) Gazz. chim. ital., 2°. 197.
(3) Gazz. chim. ital., XXV, 2°, 95.
(4) Gazz. chim. ital.. XXVI, 2°. 9.
(5) Gazz. chim. ital., 2°, 363.
(6) Gazz. chim. ital., XXVII, 1°, 35.
(7) Gazz. chim., t. XXVI, 2°. 76.
(8) Gazz. chim. ital., XXVII, 1°. 51.
(9) Pogg. Ann. 18. 246, 1850.

qualche punto da chiarire. In quanto agli alcooli come solvente è troppo poco conosciuto.

Gli idrocarburi hanno invece un comportamento caratteristico, del quale ho avuto occasione di occuparmi precedentemente; mi basti dire che benzina p. xilene, naftalina hanno lo stesso comportamento, e che similmente si comportano i prodotti di sostituzione alogenati o nitrati degli idrocarburi, quali p. es. il bromoformio, il bromuro di etilene, il p. bromofenol, la nitrobenzina, la dinitrobenzina, ecc. ecc. Per quello che concerne finalmente gli altri solventi neutri non idrocarburi, quali ad esempio, il benzofenone, l'acetofenone, alcuni eteri di acidi ed il veratrol che è forse quello che è stato più largamente sperimentato, può dirsi che il loro comportamento è normale per i corpi di qualunque funzione chimica, e mentre negli idrocarburi e loro derivati gli alcooli hanno un comportamento speciale, in questi corpi si comportano normalmente.

Per i composti azotati ancora non si possono trarre conseguenze precise. Pei nitroderivati può affermarsi, dagli esempi della nitrobenzina e dei nitrofenoli, che si comportano come il composto da cui derivano; le esperienze sull'azobenzolo indicherebbero che i composti ossidrilici non si comportano in modo normale, e da quelle sui solventi a funzione basica (anilina, metiltoluidina, p.toluidina, difenilammina, naftilammina ecc.) si scorge una notevole analogia con gl'idrocarburi.

Per quanto finalmente concerne i solventi inorganici (cloruro di antimonio, bromuro di antimonio, di arsenico e di stagno, fosforo, metalli vari, iopoazotide, ctoruri di iodio, ossicloruro di fosforo, acido solforico, idrogeno solforato, anidride solforosa ecc.) reagendo essi con la maggior parte delle sostanze organiche, hanno potuto fornire dati preziosi principalmente per quello che riguarda il potere ionizzante.

***

Dal compartimento generale dei solventi di funzione chimica diversa, rispetto ai composti organici, risulta evidente che la funzione chimica ha un valore sia nel solvente, sia nella sostanza disciolta, valore e significato che non possono essere trascurati. Ma

altri fatti sono stati osservati, fatti singoli se vuoisi, ma non per questo meno degni di osservazione e di studio, che svelano delle relazioni fra la natura del solvente e quella del corpo disciolto. Ma prima di entrare in questa parte importantissima della crioscopia, mi sia consentito di rilevare alcuni altri importanti fenomeni.

Il comportamento così caratteristico degli alcooli nella benzina e negli altri idrocarburi, ed il fatto che gli acidi in questi medesimi solventi davano un peso molecolare doppio, doveva far sentire il bisogno di determinare l'intera curva della temperatura di equilibrio fra le fasi liquida e solida di un miscuglio di due sostanze. Esperienze di questa natura, ma suggerite da diverso proposito, erano state fatte principalmente sul punto di fusione di miscele di sali inorganici, e basti citare i lavori di Rudberg (1), di Schaffgotsch (2), di Guthrie (3). Per i miscugli di sostanze organiche Heintz (4) aveva esaminato i punti di fusione dei miscugli di sostanze grasse, Kachler (5) i miscugli di acido benzoico e cinnamico e Grimaux (6) completando le ricerche di Rüdorff, i miscugli di acido acetico e di acqua.

Dopo i lavori di Raoult ed il rapido sviluppo della crioscopia, la convenienza di intraprendere su larga scala studi su questo argomento non era più dubbia, e sembrò che da essi potesse trarsi qualche lume sulla natura dei complessi molecolari. Fu così che prima insieme al Prof. Montemartini (7) studiai la curva dei punti di congelamento dei miscugli di p.xilene e fenol, di p.xilene e trimetilcarbinol e fenol (studio ripreso recentemente in comune al Dottor Mieli); ed insieme al prof. Ampola (8) i miscugli di benzina e fenol, benzina e paraldeide, benzina e p.bromotoluene, p.xilene e p.bromotoluene, p.bromotoluene e fenol, p.bromotoluene e timol, p.bromotoluene e bromuro di etilene, p.bromotoluene e trimetilcarbinol, p.bromotoluene ed etilsuccinimide, p.bromotolnene e veratrol, p.xilene

(1) Pogg. Ann. 102, 203, 1857.
(2) Pogg. Ann. 102, 203, 1857.
(3) Phy Mag. t. 17, 462, 1884.
(4) Pogg. Ann. 92, 588, 1854.
(5) Journ. Prack. Che. 108. 307, 1869.
(6) Bullettin 19, p. 396, 1893.
(7) Gazz. chim. t. XXIV, p. II, 208. 1894.
(8) Gazz. chim. XXVII. p. I, pag. 481, 1897.

e bromuro di etile, p.xilene e paraldeide, p.xilene e fenol, p.xllene e veratrol, p.xilene ed acido acetico, p.xilene ed etilsuccinamide, bromuro di etilene e p.aldeide, bromuro di etilene e fenol e difenilmetano. fenol e timol, fenol e trimetilcarbinol, trimeticarbinol e timol, acqua e fenol.

Non può in questa occasione farsi anche per sommi capi la storia di questi studi, nè dei lavori importantissimi del Dahms ([1]), dei Roloff ([2]), del Roozeboom e di molti altri che raccolsero materiale e ne chiarirono i principali punti. Da parte mia mi basti richiamare le osservazioni che ho fatto ([3]) sulla difficoltà di applicare la formula suggerita dall'Ostwald (Lehrbuch I. p. 1026) per calcolare la minima temperatura di congelamento di un miscuglio binario, e le parole con le quali concludevo, cioè:

« Un fatto importante le nostre esperienze mettono fuori di dubbio ed è che i cosiddetti miscugli eutectici corrispondono al limite di solubilità delle due sostanze. E questo fatto non deve essere trascurato da coloro che hanno studiato e stanno studiando il punto di congelamento dei miscugli e nella somiglianza della costituzione chimica e nella separazione della sostanza disciolta insieme al solvente. hanno creduto di poter trovare delle spiegazioni e delle leggi fondate su fatti che certamente trovano più facile spiegazione nei fenomeni di solubilità » ([4]).

Ma nuova luce, come abbiamo già detto. per spiegare le anomalie crioscopiche era portata dal van't Hoff con le sue importatissime considerazioni « Sulle soluzioni solide » ([5]) cosicchè ben tosto i chimici furono in grado di darsi una ragione di tutte le anomalie constatate. E fu allora lecito concludere che la legge di Raoult era una legge generale, che la formola del van't Hoff, e però le considerazioni teoriche su cui era fondata, aveva una base solidissima, e che tutte le anomalie dipendevano dalla dissociazione elettrolitica, dallo stato di aggregazione molecolare di taluni corpi, e dalla facoltà di formare soluzioni solide di taluni altri. Aggiungendo a tutto que-

([1]) Pogg. Ann. t. 54, p. 586, 1895.
([2]) Zeitschrift. XVII, p. 325, 1895.
([3]) Gazz. chim. XXVII, I, p. 528.
([4]) Gazz. chim. XXII, I. 536, 1897
([5]) Zeitschrift, V, p. 322, 1890.

sto gli studii di Küster sulle miscele isomorfe, che del resto sono un caso delle soluzioni solide, cominciati a pubblicare anch'essi nel 1890 ([1]) si fu in grado di distinguere, negli studii crioscopici, indipendentemente dalle anomalie che si spiegano con le aggregazioni molecolari, i seguenti casi:

I. Sostanze senza alcuna reciproca azione chimica, miscibili in ogni proporzione.

II. Sostanze per le quali si ha un limite di solubilità.

III. Sostanze che possono produrre delle combinazioni labili che sussistono soltanto in limiti molto ristretti di temperatura.

IV. Sostanze che possono dar luogo alla tormazione di soluzioni solide.

V. Miscele isomorfe ([2]).

Nel I tipo, la curva di equilibrio delle temperature di congelamento e delle concentrazioni, è rappresentata da due rami che partendo dai punti di fusione delle due sostanze convergono verso l'asse delle ascisse in un punto che rappresenta il punto di fusione minimo del miscuglio (chiamato da alcuni punto eutectico) ed a questo caso è applicabile la forma di Ostwald, ma solo quando il fenomeno non sia complicato della esistenza di complessi molecolari, come avviene nel caso degli alcool, dei fenoli, delle ossime e negli acidi in soluzione negli idrocarburi e nei loro derivati.

Nel II tipo, la curva di equilibrio si compone di due rami, convergenti come nel caso precedente, ma che invece d'incontrarsi sono limitati al punto in cui si forma la soluzione satura.

Nel III tipo, cioè quello nel quale a bassa temperatura si formano delle combinazioni a proporzioni determinate fra solvente e sostanza disciolta, (della natura degli idrati o dei composti in cui un solvente si comporta come l'acqua di cristallazione), composti labili che si dissociano in soluzioni diluite, e stabili solo in ristretti limiti

([1]) Zeitschrift. V, p. 601; VIII, 584; XII, 508; XII, 446; XVI, 528 e XVIII, 397.

([2]) Findiay (Einführung in die Phasenlehere, Leipzig 1907), negli equilibri fra due componenti, distingue tre classi principali di curve, secondo:

1. che non avvenga nessuna unione fra i componenti;
2. che i componenti possano formare composti chimici determinati;
3. che i componenti possano separarsi sotto forma di cristalli misti.

di temperatura, le curve di equilibrio, assumono nel tratto che nel caso precedente è rappresentato da una retta, una forma con uno o più massimi a seconda che si formi un solo o più composti, e questi massimi ne indicano la composizione. Così, per scegliere un esempio, recentemente studiato da me e dal Dott. Mieli [1], l'andamento della curva dei miscugli di trimetilcarbinol ed acqua, indica la formazione di un idrato definito $C_4H_{10}O\ 2H_2O$, stabile alla temperatura di 0°; mentre la curva fra il trimetilcarbinol ed il fenol svela la formazione di due combinazioni diverse.

In questo caso quando la combinazione non è stabile alla temperatura di sua fusione, il massimo non è più caratteristico e la curva fa soltanto una specie di gomito.

Ed a questo proposito è notevole il fatto che dalla formazione di questi due composti, fra fenol e trimetilcarbinol, non si risenta la curva di dilatazione del miscuglio, e bisogna tener presente che una serie di determinazioni sono state fatte a 25°, temperatura poco discosta da quella in cui si ha la formazione di uno dei composti ed alla quale non è presumibile che sia completemente dissociato per quanto instabile. Nei caso del trimetilcarbinol e dell'acqua si è ottenuto un risultato analogo, e solo la isoterma a 24° si allontana un poco dalla retta, ciò che conferma che si tratta di composti la cui esistenza è soltanto possibile in limiti di temperatura assai ristretti. Sarebbe utile studiare anche da questo punto di vista gli idrati della natura di quella dell'ossido di etilene.

Nel IV caso si ha il comportamento del tiofene e del pirrolo, e su di esse ritorneremo fra breve.

Nel V caso quello cioè delle miscele isomorfe che è stato principalmente studiato dal Küster, i punti di congelamento o di fusione, nel maggior numero dei casi, coincidono assai prossimamente alla retta che riunisce i punti di fusione delle due sostanze pure. Allora aggiungendo alla sostanza di punto fusione più bassa l'altra, si ha un graduale innalzamento, in apparente contraddizione alla legge generale. Il fatto era stato considerato dal van't Hoff, poco prima, nella sua memoria sulle soluzioni solide. « Come la temperatura di congelamento, egli dice, si abbassa quando la sostanza liquida rimane in

[1] Gazz. chim. t. XXXVII, 2°, p. 330 e t. XXXVIII, 2°, p. 137.

soluzione, così deve innalzarsi quando la soluzione solida si trova in contatto di un liquido. Le due cose sono conseguenza del principio che il punto di fusione è la temperatura alla quale la tensione massima del solido e del liquido si equivalgono ». Ed in generale si ha un innalzamento nel punto di congelamento ogni qualvolta insieme al solvente cristallizza una proporzione della sostanza disciolta, superiore a quella che resta in soluzione.

Ma l'innalzamento del punto di fusione di un miscuglio binario, può, apparentemente, essere superiore al punto di congelamento del componente che ha il punto di fusione più elevato, in certi casi che meritano di attirare la nostra attenzione. In uno studio, ancora inedito, sopra i miscugli di acqua e di ossido di etilene, ho constatato che l'ossido di etilene, che secondo alcune determinazioni preliminari si fonde a circa — 100°, si scioglie nell'acqua dando sino a concentrazione del 5 % una graduale depressione nel punto di congelamento, ma a tale concentrazione, alla quale corrisponde un punto di fusione di circa — 4°, si ha il così detto eutectico, e per aggiunta di nuovo ossido di etilene si ha innalzamento di temperatura sino a 11°, e si separa un idrato di ossido di etilene. Il fenomeno è lo stesso di quello del caso III, con la differenza che mentre ordinariamente nelle sostanze organiche il punto di fusione dell'idrato è inferiore a quello del corpo fondente a più alta temperatura, nel caso attuale esso è ben più alto di 11° all'incirca.

Lo stesso fenomeno si osserva del resto in parecchie leghe metalliche.

Una curva di equilibrio, assai simile a quella dell'acqua e dell'ossido di etilene, è stata studiata da H. I. van Wyck (Zeit. Anorg. t. 48, p. 1, 1896) per i miscugli di acido perclorico ed acqua (fus. a 0° ed a — 110°) che forniscono un idrato fus. a + 50° della composizione $HClO_4H_2O$, ed inoltre secondo il van Wyck altri 3 idrati con 2, 2 ½, e 3 ½ ed altri due con $3H_2O$. Però sono poco inclinato ad ammettere la esistenza di tutti questi idrati, e l'andamento della curva di equilibrio, dalla temperatura del massimo abbassamento a quella in cui comincia a formarsi l'idrato fus. a 50°, anzichè alla formazione degli altri idrati non è del tutto improbabile che sia dovuto ad un fenomeno, che merita di essere attentamente studiato, compiicato con la diminuita dissociazione elettrolitica dell'acido perclorico.

Esaminando la curva di equilibrio fra SO_3 ed H_2O, nella parte in cui il rapporto fra le due sostanze è inferiore alla composizione H_2SO_4, o per essere più precisi studiando la curva dei punti di congelamento dei miscugli di H_2SO_4 (p. f. circa 8°) e di SO_3 (circa 15°) si osservano due punti eutectici e due massimi rispettivamente a 27° ed a 35° che corrispondono agli idrati $H_2SO_4 . 7SO_3$ e $H_2SO_4 . SO_3$.

Comportamento simile presentano evidentemente gl'idrati di SO_2 e Cl_2 studiati da Bakhuis Roozeboom (¹) da un altro punto di vista stabili a 12°,1 ed a 28°,7.

Cosicchè in generale il fenomeno è tutt'altro che nuovo. Ma il caso dell'ossido di etilene e dell'acqua ha una non dubbia importanza perchè non complicato dalla dissociazione elettrolitica ed ha inoltre tutt'altro significato di quello studiato da Adriani (²) dei due tartrati dimetilici attivi che fondono a 43°, 3 e danno un composto racemico fus. a 89°,4.

L'andamento del fenomeno riesce più chiaro quando si considera come solvente la combinazione la cui composizione è indicata dal massimo; le due curve a destra ed a sinistra rappresentano le curve di equilibrio fra l'idrato e ciascuno dei suoi componenti; ed il fenomeno rientra nel caso primo e nel caso secondo, con gli scarti dovuti alla dissociazione dell'idrato in soluzione diluita o a temperatura maggiore a quella in cui è stabile. Questa seconda osservazione non si applica naturalmente ai casi come quello dell'ossido di etilene e dell'acqua, nei quali l'idrato è stabile a temperatura superiore al punto di fusione dei suoi componenti.

Un esempio notevolissimo d'innalzamento di punto di fusione per soluzione di una sostanza è stato recentemente osservato dal Falciola (³); il quale ha trovato che ossido di carbonio, azoto, idrogeno, ossigeno, metano in taluni solventi, quali il benzolo ed il cloroformio, a differenza di quanto avevano trovato Garelli e Falciola con l'acqua e l'anidride carbonica, acetilene ecc., generano un innalzamento di temperatura. Ma esperienze che sono in corso spero proveranno al Dr. Falciola che questi gaz formano col solvente dei

(¹) Recueil ecc. t. 3, p. 39, 1881: e t. 4. p. 65. 1885 e Zeitschr. t. II, p. 449, 1888.
(²) Zeitschr. 33, 453. 1900.
(³) Rendiconti dei Lincei. vol. XVII, 2°, p. 324

composti stabili sopra 0°. E l'innalzamento è evidentemente dovuto nel caso dell'ossido di carbonio e benzina al fatto che la benzina che cristallizza contiene più sostanza disciolta (CO) di quanto ne tiene la soluzione soprastante.

Ma ritorniamo al caso delle soluzioni solide. Non abbiamo bisogno d'insistere sulla diversità di questo caso da quello in cui si formano idrati, o composti analoghi, a composizione definita, e sulla convenienza di esaminarlo separatamente da quello delle miscele isomorfe. La soluzione solida può avvenire fra solidi e gaz, essa ha luogo per sostanze amorfe, e perchè avvenga non è condizione necessaria l'isomorfismo. Seguendo il programma tracciato in questa esposizione, esaminerò il problema dal punto di vista dei fenomeni cui può dar luogo nella applicazione della legge di Raoult.

Condizione essenziale perchè la legge di Raoult dia risultati attendibili è quella che, nell'atto della cristallizzazione, si separi il solo solvente. Nel caso in cui si separa insieme al solvente porzione della sostanza disciolta (in quantità secondo il van't Hoff proporzionale alla concentrazione) la fase liquida muta sempre egualmente di concentrazione, ed il rapporto fra le depressioni teoretiche e le osservate resta costante, come fu da me per la prima volta notato nel caso del tiofene, rilevando che trattavasi di una anomalia tipica diversa da tutte le altre sino allora osservate. Nella mia memoria sull'impiego della benzina in crioscopia a p. 678 aveva detto che le anomalie come quelle del pirrolo e del tiofene potevano interpretarsi ammettendo la separazione di parte della sostanza insieme al solvente, ma avendo supposto come ipotesi, secondo me più semplice, che la quantità di sostanza dovesse essere presso a poco costante, dovevo venire alla conseguenza opposta a cui venne van't Hoff e credere poco probabile la separazione della sostanza col solvente. Il Magnanini [1] invece, studiando il pirrolo, nel comportamento anormale di questa sostanza credette di trovare una conferma delle *analogie* che il Ciamician aveva indicato nel comportamento chimico del pirrolo e del fenolo.

Quantunque il primo caso di analogia fosse stato poco fortunato, purtuttavia nel Laboratorio del Ciamician, a Padova prima, a Bo-

[1] Gazz. chim. XIX, p. 141, 251, 285.

logna poi, sono stati condotti poderosi lavori, che hanno arricchito d'importante materiale la crioscopia, per rintracciare le relazioni fra la costituzione chimica di una sostanza ed il suo comportamento crioscopico, e più specialmente per provare che le relazioni di costituzione fra solvente e sostanza disciolta erano causa principale delle anomalie. Garelli e Bruni coi loro collaboratori e recentemente il Mascarelli hanno continuato con vera costanza lo svolgimento di concetto. La formazione di soluzioni solide messa in luce dal van't Hoff e sperimentalmente provata dal Bijlert ([1]) non vi ha dubbio che vi abbia chiarito moltissime delle anomalie crioscopiche, e che sia stata di grande importanza per la retta applicazione della crioscopia alla chimica, ma non egualmente solidamente basate appaiono le regolarità o le leggi che si sono dedotte intorno alle relazioni fra costituzioni chimiche del solvente e della sostanza disciolta.

Non è questo il lvogo di discutere sui valore intrinseco delle formule di struttura, nè del significato che ad esse è lecito di attribuire; il mio scetticismo in proposito non nasce oggi ed in questa occasione; nel 1871, cioè ben 37 anni addietro scrivevo ([2]): « senza volere entrare nella discussione importantissima del valore che bisogna attribuire alle formule di struttura, di cui oggi si fa tanto abuso, ed alla teoria del concatenamento degli atomi, si può però sempre effermare che *questi metodi grafici di rappresentare l'interna struttura del corpi per tanto hanno ed avranno un valore* perchè compendiano la trasformazione dei diversi composti in conformità al *modo tutto artificiale* col quale la *nostra mente si è abituata a considerarle,* ma si riducono ad una vana speculazione della fantasia quando invece di essere il risultato di fatti bene accertati, si fanno precedere alle conoscenze dei fatti stessi ».

E per quanto concerne gli studi del Garelli intorno alle sostanze che hanno costituzione simile a quella del solvente, già nel 1895, a proposito della regola da lui annunziata, che i fenoli in soluzione nell'idrocarburo da cui derivano per la costituzione di un solo ossidrile, danno depressioni anormali, provai che la regola non si manteneva in parecchi casi ([3]). E più tardi, sempre per quanto concerne

([1]) Zeit. VIII, 342.
([2]) Gazz. chim. t. I. p. 431.
([3]) Gazz. chim. t. XXV. I, 411.

le relazioni fra costituzione del solvente e della sostanza disciolta, insieme al D.r Manuelli [1] abbiamo fatto alcune esperienze studiando il comportameuto di un composto racemico, il derivato diacetilico cioè dell'etere etiltartrico, in una delle sue forme attive, la destrogira, come solvente, ed abbiamo trovato in media l'abbassamento molecolare di 133, mentre che il composto racemico per concentra-dall'1 al 3 $^0/_0$ dà un abbassamento di 65,6 in media, che è con molta approssimazione la metà di 133, come doveva essere per il comportamento *normale*· Certamente è difficile trovar casi di maggiore analogia nella costituzione. Nè credo per tutte le altre regolarità la prova fornita più sicura e per ogni esempio su cui sono fondate non è difficile trovarvi altro in cui è contradetta.

Bisogna però intendersi sul significato che deve darsi alla parola *normale*. Se si crede di rinvenire una anomalia ogni qualvolta una sostanza a differenti concentrazioni dà valori diversi, allora tutte le sostanze in tutti i solventi possono dirsi che hanno comportamento anormale; ma se il fenomeno si considera nel suo complesso ed alla stregua di tutti i fatti conosciuti, allora, per affermare che una sostanza abbia comportamento anormole è necessario uno studio assai minuto e completo. Anche p. es. nel caso del cumarone nella naftalina [2] in cui il peso molecolare invece che 118 fu trovato rispettivamente 134, 130, 126, 129, 130, 131, 134 per concentrazioni che da 0,69 vanno a 6,01 $^0/_0$ non si può accertare la conclusione che *l'andamento irregolare* in questo caso, *è indizio non dubbio che la sostanza non ha un comportamento crioscopico normale,* perchè la irregolarità è da attribuirsi evidentemente ad incertezze sperimentali; infatti riflettendo che la determinazione più discordante è quella che ha dato 126 per una concentrazione di 2,43 $^0/_0$, mentre con la concentrazione 2,53 si è ottenuto 129 deve dedursi che il modo di operare non comporta quella precisione di risultati da permettere di concludere l'irregolarità del comportamento.

Quando poi si giunge ad affermare che nel comportamento anormale influisce, non soltanto la somiglianza di costituzione tra solvente e sostanza, ma ancora la *configurazione chimica* [3] e la *forma*

[1] Rendiconti dei Lincei, 1907, I, 401.
[2] Gazz. chim. t. XXXIV, II, 235.
[3] Gazz. chim., XXIX, 2, 276.

delle molecole [1] mi sembra che affermazioni così sicure siano destinate a produrre in taluno, specie in questo momento di ardite concezioni, l'effetto che gli eccessi degli atomisti producevano sopra chimici come Berthelot. Racconta il Naquet [2] che avendo chiesto al Berthelot, nel 1884, perchè si ostinasse a far uso degli equivalenti, egli rispose: *Si è, perchè non voglio veder degenerare la chimica in religione*. Ed alla risposta di Naquet, che agli occhi di tutti la teoria atomica era un semplice artifizio, e che nessuno negli atomi aveva pensato di vedere delle entità reali, il Berthelot riprese bruscamente: *Wurtz li ha visti!* Che sia stata da taluno vista la configurazione chimica e la forma delle molecole?

Certamente non bisogna con una critica troppo severa dimenticare l'ammonimento di Berthollet [3]. « Per tentare delle esperienze, egli dice. bisogna avere uno scopo, essere guidato da una ipotesi; e per trarre qualche utile dalle osservazioni, bisogna compararle sotto alcuni rapporti. e determinare almeno talune delle circostanze necessarie alle quali ciascun fenomeno osservato deve la sua origine, in modo che possa riprodursi. Così le supposizioni più o meno illusorie, ed anche le chimere che oggi sono ridicole, ma che hanno impegnato nei tentativi più laboriosi, sono state necessarie alla culla della chimica; per loro mezzo i fatti si sono moltiplicati, un grande numero di proprietà è stato riconosciuto, e parecchie arti si sono perfezionate ».

Cosicchè le nostre osservazioni non hanno lo scopo di diminuire il merito di questi studi, nè i vantaggi che la scienza ne può trarre.

Nessuno pensa di revocare in dubbio che oltre alle anomalie dovute alla dissociazione elettrolitica, alla formazione di combinazioni labili ed alle altre dipendenti dalla funzione chimica, ve ne hanno delle caratteristiche e notevoli quando solvente e sostanza disciolta presentino casi di isomorfismo, e siano altrimenti in grado di formare una soluzione solida.

Ma quando dalla formazione di soluzione solida, o più esattamente, di non sicure anomalie crioscopiche, si vuol risalire alla con-

(2) Gazz. chim., XXIII. 2, 382.
(1) Moniteur scientif., 1900, p. 792.
(3) Essai de stotique chimique, Parigi, 1805, t. I, p. 5.

figurazione chimica e alla forma delle molecole, o si vogliono altrimenti trarre dei principii generali in base ad analogie di configurazioni ([1]), si fa un passo troppo lungo e perciò pericoloso. E similmente, come ha notato il Groth ([2]) non è lecito dedurre analogie cristallografiche o isomorfismo dalla formazione di soluzioni solide. Le esistenza di gruppi o di atomi *isomorfogeni* non ha in sè nulla di impossibile, ma sembrami affrettato chiamare isomorfogeni Cl, Br, I ed NO^2 perchè i nitroderivati nelle soluzioni dei corpi corrispondenti alogenati si comportano in modo anormale, quando questi poi si comportano normalmente nei nitroderivati adoperati come solvente ([3]).

Cosicchè riconoscendo ed apprezzando tutta l'importanza ed il valore degli studi del Garelli e del Bruni, sembrami che dalla crioscopia, in qualche caso, si sia voluto trarre più di quanto essa era in grado di fornire.

Ed in altro ordine d'idee un caso nel quale mi sembra si sia preteso troppo dalla crioscopia, è quello della applicazione che ne è stata recentemente fatta per la determinazione della formola dei polisolfuri d'idrogeno ([4]). Non voglio discutere il ragionamento che dalla depressione termometrica, in un adatto solvente, di un miscuglio di zolfo e di polisolfuro d'idrogeno, si può col calcolo risalire alla formola molecolare del polisolfuro. Ma perchè le deduzioni siano attendibili, è necessario che i dati sperimentali siano sicuri.

Ora nel caso in parola la costante 144 per l'abbassamento molecolare del bromoformio, determinata da Ampola e Mannelli con largo corredo di esperienza ([5]), è la media di risultati assai variabili, e se può con sicurezza di criterio applicarsi alle comuni determinazioni dei pesi molecolari, non può senza pericolo, servire come base di calcoli di natura assai più delicata. Un altro fondamento del calcolo è quello che il p. m. dello zolfo nel bromorformio corrisponda esattamente alla formola S^8. Ora le quattro determinazioni fatte dagli autori non conferiscono certamente a questo valore un significato preciso e le ricerche crioscopiche sullo zolfo in soluzione nella naf-

([1]) Gazz. chim., XXX, 2°, 143.
([2]) Einleitung in der chemische kristallographie, p. 64.
([3]) Bruni e Padoa, Gazz. Chim., XXXIV, 1°, 133.
([4]) Bruni e Borgo, Gazz. chim., XXXVIII, 1°, 279.
([5]) Gazz. chim. XXX, 2°, p. 91.

talina [1], e nel joduro di metilene [2], non consentono un apprezzamento diverso.

Anzi a voler ragionare come altri hanno fatto, lo zolfo avrebbe un comportamento crioscopico anormale. Ad Herz nella naftalina ha dato il p. m. da 262 a 269 invece di 256 (S^8), a Garelli e Borsani da 236 a 250 ed a Bruni e Padoa nelle quattro determinazioni cennate in bromoformio dà 247, 246, 246, 254. Nè deve trascurarsi di tener conto del lavoro importante di Orndörff e Terrasse [3] i quali crioscopicamente, pel zolfo nella naftalina, hanno ottenuto un p. m. variabile da 234 a 267, per soluzioni della concentrazione da 0,2864 a 1,7351, e nel difenile da 261 a 298 per concentrazioni da circa 2 à circa 8 %.

Cosicchè non sembrano infondati i miei dubbi che questo lavoro non possa, senza riserve, essere accolto nelle sue conseguenze.

Ma ritornando alle regole dedotte nel caso delle presunte analogie tra costituzione chimica simile del solvente e della sostanza disciolta, ed a mostrare a quali estremi possono condurre taluni indirizzi, si debbono leggere i recentissimi lavori del Mascarelli.

In un quadro [4] sono raccolte le formole schematiche nel piano del cicloessano, benzolo, fenolo, anilina, piridina, cicloessanolo, cicloessanone, piperidina, tiofene, pirrolo, pirrolidina come costituenti unico gruppo di sostanze che si mostrano quali più, quali meno, anormali quasi che la forma materiale che coi nostri mezzi tipografici si dà alle formole molecolari di questi composti rappresenti qualche cosa di vero e di reale!

Fra le cause di anomalie crioscopiche è stata anche cocsiderata l'influenza dei punti di fusione relatiei del solvente e della sostanza disciolta [5] ed è stato detto che in una sostanza il punto di fusione più basso di quello dol solvente contribuisca a rendere meno spiccate le anomalie. Ma il fatto, non dubbio, che le anomalie diventano meno spiccate salendo nelle serie degli omologhi, che ordinariamente portano un aumento nel punto di fusione, tende a provare il contrasio. E se questo è generale p. es. pei fenoli, si osserva pure per

(1) Hertz, Zeits. t. XI, 358.
(2) Garelli e Borsani, Gazz. chim XXXI, II, 411.
(3) Am. Chem. Journal, t. 18 p. 173, 1896.
(4) Rend. dei Lincei 1909, primo sem., p. 924.
(5) Bruni, Gazz. chim. XXX, 1°, 56.

altre sostanze. L'anilina fus. a − 8° si comporta in soluzione nella benzina in modo che può dirsi anormale, mentre la tribenzilammina fus. a 91° è spiccatamente normale. Lo stesso avviene con l'anilina e la p. toluidina, fusibile a 43°,3, onde la regola deve essere meglio studiata.

In un lavoro del van Laar ([1]) non ancora completamente pubblicato è studiato dal punto di vista teorico tntto il problema delle « *curve di fusione o solidificazione dei sistemi binarii, quando la fase solida è un miscuglio (soluzione solida amorfa o cristalli misti) dei due componenti* », e speriamo che da questo importante studio sorga nuova luce per chiarire l'argomento nei suoi più precisi particolari.

In questa esposizione non è stato mio proposito di tracciare la storia completa della crioscopia e tanto meno dei fenomeni e delle teorie che ad essa si riattaccano. Troppo arduo sarebbe stato un tale studio, nè mi sarebbe stato possibile comprenderlo nei limiti di una conferenza. Ho voluto soltanto tracciare per sommi capi e più particolarmente nel campo della chimica pratica, lo sviluppo e le applicazioni che la relazione tra il punto di congelamento di una soluzione ed il peso molecolare della sostanza disciolta, messa in evidenza dal Raoult e dimostrata coi principii della termodinamica dal van't Hoff. hanno avuto alle ordinarie determinazioni dei pesi molecolari. Gli studi importantissimi di Beckmann, Auwers, Eykman, Garelli, Bruni e molti e molti altri stranieri ed italiani, hanno servito a mettere a disposizione dei chimici un processo semplicissimo e di facile e sicnra attuazione. per determinare i pesi molecolari delle sostanze più diverse, rompendo i limiti e le incertezze che erano segnati ai metodi fondati sulla determinazione delle densità gassose e permettendo di risolvere un grande numero di problemi. I principii ed i dati della crioscopia uniti ai metodi della termoanalisi hanno poi gettato una luce vivissima intorno alla conoscenza delle cosidette leghe metalliche. La crioscopia segna per la chimica un vero e notevole pro-

([1]) Zeits. LXIII. p. 216. e LXIV p. 257.

gresso, e le applicazioni che con fortuna varia, ne sono state fatte alla fisiologia ed alla patologia, ne sono una conferma.

Ma le cognizioni intorno alla fisica molecolare non sembra ne abbiamo tratto gran che. Circa 20 anni addietro, terminavo un mio studio con queste parole (¹):

« Le nuove ricerche nel campo della crioscopia non solo serviranno a rassodare il metodo di determinazione dei pesi molecolari su di essa fondato, ma serviranno, ne ho piena fede, a rischiarare molte questioni sulla natura delle soluzioni ed a gettar viva luce sui problemi della fisica molecolare ».

Ma ora credo che la mia fosse una illusione; 20 anni di lavoro assiduo e di studii, ai quali hanno contribuito uomini del valore di van't Hoff, di Arrhenius, di Beckmann, di Nerst, di Ramsay, di Tammann, di Küster, di Auwers, oltre a quelli avanti citati, non hanno da questo punto di vista portato a nessun risultato sicuro. Le stesse relazioni fra costituzione chimica e comportamento crioscopico, che tanto merito di lavoro hanno dato a Garelli ed a Bruni, non sembrano solidamente stabilite.

Dall'altro lato comincia a discutersi anche la formola fondamentale del van't Hoff e mi basti a questo riguardo citare la comunicazione del Bancroft al Congresso di Roma (²), e, come nbbiamo visto, anche la esistenza dei complessi molecolari dei liquidi e dei solidi è da taluni considerata come inesistente. E quasi può sembrare in questo momento che l'edifizio teorico nel quale si svolse la crioscopia, e da essa ebbe stabilità, minacci di crollare in più parti. Ma restano i fatti, ed è quanto basta al progresso della Scienza!

Roma, 11 ottobre 1908.

(¹) Gazz. chim. XIX, 1°, 683.
(²) Atti del VII Congr. Int. di chimica, vol. VI, pag. 309.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Voi. XLIX

A

AGOSTINI P. v. Parravano N.
AMADORI M Ricerche sul gruppo della piromorfite. *a*, 38.
ANGELI A. Sopra alcune trasformazioni della nitrocellulosa *a*, 159.
— PIERONI A. Sopra un nuovo modo di formazione del nero di pirrolo *a* 154. *a*, 38.
AMATO D. v. Paternò.

B

BARGELLINI G. Sopra alcuni casi d'influenza e di solubilità. I. Combinazioni della tiosinammina esistenti in soluzione acquosa. *a*, 175.
— Sopra alcuni casi d'influenza e di solubilità. II. Combinazioni della caffeina esistenti in soluzione acquosa. *a*, 191.
— Sul 1-2-3 triossiflavone. Contributo alla conoscenza sulla costituzione della Scutellareina. *b*, 47.
— e PERATONER E. Sul 1-3-2' triossiflavonolo. Ricerche per la sintesi della Datiscetica. *b*, 64.
BELLADEN G. v. Rolla L.
BELLUCCI I. Influenza dei fluoruri sul dosaggio ossidimetrioo dell'acido nitroso. *a*, 209.
BELLUCCI I. Composti del nichel monovalente. Nota II, *b*, 70.
— Fluosali del manganese trivalente. *b*, 180.
— Composti di nichel monovalente. Nota III. *b*, 285.
— Su un reattivo sensibilissimo del cobalto. *b*, 294.
— e LUCCHESI F. Determinazioni acidimetriche nei liquidi di fabbrica del solfato di alluminio. *a*, 216.
— e CHIUCINI A. I sali compressi interni in analitica quantitativa. Nota I, *b*, 187.
— e GRASSI L. Su una fluoapatite del Lazio notevolmente ceritica *b*, 232.
BUSINELLI G. Vedi Ravenna C.

C

CARBONELLI C. E. Le variazioni della tensione di vapore con la temperatura *a*, 151.
CHERCHI F. v. Giua M.
CHIUCINI A. v. Bellucci I.
CIAMICIAN G. Comparazioni e ravvicinamenti. Acqua ed ammoniaca. *a*, 10.
— e RAVENNA C. Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali. *b*, 83.
CIUSA R. Su alcuni acidi chetonici β-γ non saturi aromatici. a, 164.

CUSMANO G. Sopra il chetocineolo. ·, 26.
— Composti alogenati del chetocineolo. *a*, 141.
— Sintesi del cloruro di solforile in presenza di composti organici. *a*, 147.
— Sui principii ipotensivi del « Viscum album ». *b*, 225.
— Azione farmacologica del chetocineolo. *b*, 228.

D

DE FAZI R. Sintesi degli acidi naftil-lattici e naftilcinnamici. I, Acido β(α-naftil)-fenil-lattico e acido β(α naftil)-cinnamico. *a*, 242.
— Sintesi degli acidi naftil-lattici e naftilcinnamici. Acido β(β-naftil)-fenil-lattico. Nota II, *b*, 250.
— Studi intorno agli indoni. β-fenil-indone e difenil-truxoni. *b*, 253.

G

GIUA M. Lo sviluppo dell'atomismo *b*, 1.
— Ricerche sopra i nitroderivsti aromatici. VIII, Azione della fenil-idraziua sul trinitro-p-xilene e sugli eteri del trinitro-m-cresolo *b*, 146.
— Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. X. Sulla nitrazione del timolo. *b*, 158.
— Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. XI, Azione dell'idrato d'idrazina sopra i nitrocomposti aromatici. *b*, 166.
— Osservazioni sul guano della Sardegna. *b*, 246.
— e CHERCHI F. Ricerche sopra i nitroderivati aromatici. IX, Sul comportamento del trinitoanisolo. *b*, 152.
— e CHERCHI F. I composti molecolari organici. *b*, 264.
GRASSI L. v. Bellucci I.
GUARESCHI I. I leucoderivati solfitici del triaminotrifenilmetano quali reattivi dell' alcalinità e della dissociazione dei sali. *a*, 115.
— Nuovi acidi β-β-dialchilglutarici. *a*, 124.
— Ricerche sull'acqua di cristallizzazione. Composti con $2H_2O$ e con $3H_2O$. *a*, 134.

J

JOVANOVICH P. v. Parravano N.

L

LUCCHESI F. v. Bellucci I.

M

MALAGUTI P. v. Temi A.
MANUELLI C. v. Paternò.
MAZZUCHELLI A. v. Paternò.

O

ODDO B. Sulla cellulosa e le nitrocellulose. Potere assorbente dei gas e costituzione. *b*, 127.
— Su nna nitroacetilcellulosa. *b*, 140.
OLIVIERI MANDALÀ E. Sopra nn tr azoturo di cromo. *b*, 43.
— Calore di ionizzazione e costituzione chimica. *b*, 176.

P

PARRAVANO N. AGOSTINI P. Sulla riduzione dei solfuri metallici a mezzo dell'alluminio. *a*, 103.
— e JOVANOVICH P. Sulle amalgame di oro ricche di oro. *a*, 1.
— e JOVANOVICH P. Sulle amalgamo di argento ricche di argento. *a*, 6.
PELLIZZARI G. Sull'o-amido-fenilurea. *a*, 16.
PERATONER E. v. Bargellini G.
PIERONI A. v. Angeli A.
PUXEDDU E. Sulla legge delle proporzioni multiple. *a*. 203.
PATERNÒ E. Azione dello zinco-etile suil' acetale biclorurato. *b*, 330.
— Sull'aldeide biclorurata. *b*, 331.
— Sull'acetale triclorurato e sulla formazione del cloralio *b*, 385.
— Azione del percloruro di fosforo sul cloralio. *b*, 337.

— Azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata *b*, 344.
— Ricerche sull'aldeide biclorurata. *b*. 348.
— Considerazione sugli acidi della serie acrilica. *b*, 354.
— Determinazione del fluoro sulle sostanze organiche. *b*, 371.
— Sull'ossigeno tetravalente e sopra una nuova classe dei composti dell'ossonio, *b*, 375.
— Origini e sviluppo della crioscopia, *b*, 381.
— e AMATO D. Sintesi dell'aldeide crotonica. *b*, 351.
— MANUELLI C. Esperienze crioscopiche sugli acetilderivati degli eteri tartrici. *b*, 365.
— e MAZZUCCHELLI A. Sui fenomeni che accompagnano i miscugli dei liquidi. *b*, 372.

R

RAVENNA v. Ciamician G.
RAVENNA e BUSINELLI G. Sulla trasformazione dell'asparagina e del malato ammonico nel dipeptite dell'acido aspartico. *b*, 303
ROLLA L. e BELLADEN G. Sui comnitroso-nitrici del tallio. *b*, 217.
ROMEO G. Modificazione dell'apparecchio di V Meyer per la determinazione della densità di vapore. *a*, 172.

S

SACCARDI P. Pirrolo e melanuria: *a*, 201.
SPICA P. Sui solfuro di etile 2,2 biclorurato. *b*, 299.

T

TERNI A. e MALAGUTI P. Nuovo metodo di determinazione quantitativa del cromo. *a*. 251.

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLIX

A

Acetale biclorurato. Azione dello zinco-etile, *b*, 380; azione dell'acido solforico, *b*, 331.
— *triclorurato.* Sna formazione, *b*, 335.
Acidi chetonici. Non saturi aromatiici, *a*, 164,
— *dialchilglutarici.* Sopra nuovi, *a*, 124.
— *naftil-lattici.* Sintesi, *a*, 242.
— *naftil-cinnamici.* Sintesi, *a*, 242,
Acido bicloroacetico. Dall'aldeide biclorurata, *b*, 348.
— *crotonico.* Costituzione degli isomeri, *b*, 388.
Acido β (α-*naftil*) *fenil-lattico*, *a*, 242.
— β (α-*naftil*) *cinnamico*, *a*, 242.
— *aspartico.* Sulla trasformazione dell'asparagina e del malato ammonico nel dipeptide, *b*, 303.
— *nitroso.* Influenza dei fluoruri sul dosaggio ossidimetrico *a*, 209.
Acrilica serie. Costituzione degli acidi e loro scomposizione con la potassa, *b*, 354.
Acqua. Comparazione e ravvicinamenti, *a*, 10.
— *di cristallizzazione.* Composti con $2H_2O$ e con $3H_2O$, *a*, 134.
Aldeide biclorarata. Preparazione, *b*, 331; azione del percloruro di fosforo, *b*, 344; ossidazione, *b*, 848.
Aldeide crotonica. Sintesi, *b*, 351.
Alluminio. Determinazioni acidimetriche nei liquidi di fabbrica del solfato, *a*, 216.
Alogenati. Composti del chetocineolo, *a*, 141.
Amalgame di oro ricche di oro, *a*, 1.
— *di argento* ricche di argento, *a*, 6.
Amido-fenil-urea-orto, *a* 16.
Ammoniaca. Comparazioni e ravvicinamenti. *a*, 10.
Anidride arseniosa. Costituzione del composto con KJ, *b*, 378.
Analitica quantitativa. I sali complessi interni Nota I, *b*, 187.
Apparecchio di V. Meyer per la densità di vapore. Modificazione *a*, 172.
Argento, Amalgama di, *a*, 6.
Asparagina. Su a trasformazione e del malato ammonico nel dipeptide dell'acido aspartico, b, 303.
Atomismo. Sviluppo, *b*, 1.

C

Caffeina. Combinazione, esistenti in soluzione acquosa, *a*, 191.
Calore di ionizzazione ... e costituzione chimica, *b*, 176.
Cellulosa. Le nitrocellulose: potere assorbente per i gas e costituzione, *b*, 127

Chetocineolo, *a*, 26.
— Composti alogenati. *a*, 141.
— Azione farmacologica, *b*, 228.
Clorale. Formazione, *b*, 335; azione del percloruro di fosforo, *b*, 337.
Cloruro di solforile. Sintesi in presenza di composti organici, *a*, 147.
Cobalto. Su un reattivo sensibilissimo, *b*, 294.
Complessi nitroso-nitrici del Tallio, *b*, 217.
Composti molecolari-organici. b, 264.
Costituzioue chimica. Calore di ionizzazione, *b*, 176.
Crioscopia. Esperienze cogli eteri acetiltartarici, *b*, 365; origini e sviluppo, *b*, 381.
Cromo. Nuovo metodo di determinazione quantitativa, *a*, 251.
— Sopra un triazoturo, *b*, 43.

D

Datiscetina. Sul 1 8-2-triossi-flavonolo. Ricerche per la sintesi, *b*, 64.
Densità di vapore. Modificazione all'apparecchio di V. Meyer per la determinazione, *a*, 172.
Determinazioni acidimetriche nei liquidi di fabbrica del solfato di alluminio, *a*, 216.
Determinazione quantitativa del cromo, *a*, 251.
Dialchilglutarici. Nuovi acidi, *a*, 124.
Difenil-truxoni. Studi intorno agli iudoni β fenil-indone, *b*, 258.
Dimetile. Derivati pentaclorurati, *b*, 338.

E

Etere. Derivati clorurati e bromnrati, *b*, 344.
Etilene. Bromuro e suoi isomeri nello spazio, *b*, 342.

F

β-*Fenil-indone.* Studi intorno agli indoni e difenil-truxoni, *b*. 253.
Flavone. Sul 1-2-3 triossi —. Contributo alla conoscenza della costituzione della Scutellareina, *b*, 47.
Flavonolo. Sul 1-3-2' triossi-derivato. Ricerche per la sintesi della Datissetina, *b*, 64.
Fluo-apatite. Del Lazio notevolmente ceritica, *b*, 232.
Fluoruri. Influenza nel dosaggio ossidimetrico dell'acido nitroso, *a*, 209.
Fluoro. Determinazione nelle sostanze organiohe, *b*, 371.
Flaosali. Del manganese trivalente, *b*, 180.

G

Guano .Osservazioni su quello della Sardegna, *b*, 246.

I

Idrocarburi. Fenomeni termici nel loro miscuglio, *b*, 372.
Indoni. Studi. β-Fenil-indone e difenil-truxoni, *b*, 253.
Influenza di solubilità, *a*, 175 e 191.
Influenza dei fluoruri sul dosaggio ossidimetrico dell'acido nitroso, *a*, 209.
Ionizzazione. Relazioni con la costituzione chimica, *b*. 176.

L

Legge delle proporzioni multiple, *a*, 203.
Leucoderivati solfitici del triaminotrifenilmetano quali reattivi dell'alcalinità e della dissociazione dei sali, *a*, 115.
Liquidi. Fenomeni del loro miscuglio, *b*, 372.

M

Malato ammonico. Sulla trasformazione sua e dell'asparagina nel dipeptide dell'acido aspartico, *b*, 303.
Manganese. Fluosali del trivalente, *b*, 180.
Melanuria e pirrolo, *a*, 201.
Meyer V. (Apparecchio per la densità di vapore). Modificazione, *a*, 172.

Molecolari composti, *b*, 261.
Multiple. Legge delle proporzioni, *a*, 203.

N

Naftil-lattici. Sintesi. Acido β (β-naftil)-β-fenil-lattico, *b*. 250.
Naftil-cinnamici. Sintesi. Acido β (β-naftil)-β-fenil-lattico, *b*, 250.
Nero di pirrolo. Sopra un nuovo metodo di formazione, *a*, 154.
Nichel. Composti monovalenti. Nota II. *b*, 70. Nota III, b, 285.
Nitroacetilcellulosa. Su una —, *b*, 146,
Nitrocellulose. Potere assorbente por i gas e costituzione, *b*, 127.
Nitrocomposti aromatici. Azione dell'idrato d'idrazina *b*, 166.
Nitroderivati aromatici. Azione della fenilidrazina sul trinitro-d-xilene e sugli eteri del trinitro-m-cresolo, *b*, 146.
— Sul comportamento del trinitroanisolo, *b*, 152.
— Sulla nitrazione del timolo, *b*, 158.
— Azione dell'idrato d'idrazina sopra i nitrocomposti aromatici, *b*, 166.
Nitrometano. Fenomeni termici nel miscuglio coi benzolo, *b*, 373.

O

Oro. Amalgame di oro, *a*, 1.
Ossido di etilene. Costituztone dell'idrato. *b*, 376; curva di equilibrio con l'acqua, *b*, 482.
Ossigeno. Tetravalente, *b*, 372.
Ossonio. Nuova serie di composti, *b*, 372.

P

Piromorfite. Ricerche sui gruppo, *a*, 38.
Pirrolo (Nero di). Sopra un nuovo modo di formazione, *a*, 154.
Pirrolo e melannria, *a*, 201.
Polisolfuri d'idrogeno. Loro composizione, *b*, 408.
Potere assorbente. Della cellulosa e le nitrocellulose, *b*, 127.

R

Riduzione. Dei solfuri metallici a mezzo dell'alluminio, *a*, 103.

S

Sali complessi. In analitica quantitativa. Nota I, *b*, 187.
Scutellareina. Sul 1-2-3 triossiflavone. Contributo alla conoscenza della costituzione, *b*, 47.
Sintesi degli acidi naftil-lattici e naftil-cinnamlci, *a*, 242.
Solfato di alluminio. Determinazioni acidimetriche nei liquidi di fabbrica, *a*, 216.
Solforile (Cloruro di). Sintesi in presenza di composti organici, *a*, 147.
Solfuri metallici. Sulla riduzione a mezzo dell'alluminio, *a*, 103.
Solfuro di etile. Sul 2,2' biclorurato, *b*, 299.
Solubilità. Sopra alcuni casi di influenza, *a*, 175 e 191.
Sostanze organiche. Sul contegno di alcune nei vegetali. *b*, 83.
Stereo-isomeria, *b*, 342.

T

Tallio. Sui complessi uitroso-nitrici *b*, 217.
Tartrici eteri. Esperienze crioscopiche, *b*, 365.
Tensione di vapore. Le variazioni con la temperatura, *a*, 151.
Timolo. Sulla nitrazione, *b*, 158.
Tiosinammina. Combinazioni esistenti in soluzione acquosa, *a*, 175.
Trinitroanisolo. Suo comportamento, *b*, 152.
Trinitro-m-cresolo. VIII. Azione della fenilidrazina sul trinitro-p-xilene e sugli eteri del nitrocresolo, *b*, 146.

Trinitro-p-xilene. Azione della fenilidrazina su di esso e sugli eteri del trinitro-m-cresolo, *b*, **146**.
Triossiflavone. Sui 1-2-3 —. Contributo alla conoscenza della costituzioue della Scutellareina, *b*, **47**.
Triossiflavonolo. Sul 1-3-2' —. Ricerche per la sintesi della Datiscetina, *b*, **64**.

V

Viscnm album. Sui principi ipotensivi, *b*, **225**.

Z

Zolfo. Peso molecolare per mezzo della crioscopia, *b*, **408**.